

كيمياء تحليل الأغذية

الأسس العلمية وتطبيقاتها

Chemistry of Food Analysis Principles and Applications

إعداد وتأليف

أ.د. محمد أمين عبد الله
أستاذ علوم الأغذية
كلية الزراعة - جامعة عين شمس
عميد كلية التربية النوعية (١٩٩٧/٩٤)

د. محمد مجدى مصطفى خلاف
أستاذ علوم الأغذية المساعد
كلية الزراعة - جامعة عين شمس

أ.د. مهدي حليم القليوبى
أستاذ علوم الأغذية
كلية الزراعة - جامعة عين شمس

دار الشروق

كيمياء
تحليل الأغذية
الأسس العلمية والتطبيقية
Chemistry of Food Analysis
Principles and Applications

الطبعة الأولى

١٤٢٣هـ - ٢٠٢٢م

جميع حقوق الطبع محفوظة

© دار الشروق

أسسها محمد العظم عام ١٩٦٨

القاهرة: ٨ شارع سيديييه المصري

رابعة العدوية - مدينة نصر - ص.ب. ٣٣ البانوراما

تليفون: ٤٠٢٣٣٩٩ - فاكس: ٤٠٣٧٥٦٧ (٢٠٢)

البريد الإلكتروني: email: dar@shorouk.com

كيمياء تحليل الأغذية

الأسس العلمية وتطبيقاتها

Chemistry of Food Analysis
Principles and Applications

إعداد وتأليف

أ.د. محمد أمين عبدالله
أستاذ علوم الأغذية
كلية الزراعة - جامعة عين شمس
عميد كلية التربية النوعية (١٩٩٧/٩٤)

د. محمد مجدى مصطفى خلاف
أستاذ علوم الأغذية المساعد
كلية الزراعة - جامعة عين شمس

أ.د. ممدوح حلمى القليوبى
أستاذ علوم الأغذية
كلية الزراعة - جامعة عين شمس

دار الشروق

الفهرس

الصفحة

٩	١. مقدمة
	تحليل الجودة فى الأغذية
١٣	تعريف الجودة
١٧	تقسيم الجودة
١٨	الصفات المميزة للجودة
٣٦	استخدام نظام الـ HACCP فى مجال تصنيع الأغذية
٤٥	أهمية كيمياء تحليل الأغذية
٤٦	تحليل التركيب الكيماوى للأغذية
٥٥	أخذ العينات الغذائية
	المحتوى الرطوبى فى الأغذية
٦٧	أهمية تقدير المحتوى الرطوبى
٧٠	النشاط المائى وتحليل الأغذية
٧٥	طرق تقدير الرطوبة فى الأغذية
٧٨	طرق التجفيف
٨٠	طرق التقطير
٨١	الطرق الكيماوية
٨٨	الطرق الطبيعية
٩١	الاعتبارات الواجب مراعاتها عند تقدير المحتوى الرطوبى
	الكربوهيدرات
٩٣	أهمية تقدير الكربوهيدرات
١٠٢	الخواص العامة للسكريات البسيطة
١١٠	السكريات العديدة

١٢٦	تحليل الكربوهيدرات
١٢٧	تجهيز العينة واستخلاص الكربوهيدرات
١٢٩	تقدير الكربوهيدرات الكلية
١٣٠	الطرق العامة لتقدير المواد الكربوهيدراتية

البروتينات فى الأغذية

١٤٩	الأحماض الأمينية
١٥١	تقسيم الأحماض الأمينية
١٦٢	خواص الأحماض الأمينية
١٦٩	الببتيدات
١٧٠	الخواص الطبيعية للببتيدات
١٧٥	الببتيدات الخاصة
١٧٨	البروتينات
١٨٠	الخواص الطبيعية للبروتينات
١٨٧	تأثير المعاملات التكنولوجية
١٩٣	التغيرات التى تحدث فى الخواص الطبيعية للبروتينات
٢٠١	طرق تحليل البروتينات
٢٢٤	فصل البروتينات
٢٤٥	اختبارات جودة البروتينات

الليبيدات

٢٧٣	تقسيم الليبيدات
٢٧٧	الأحماض الدهنية
٢٨٩	بعض الخواص الطبيعية والكيمائية للأحماض الدهنية
٣٠٤	الجليسريدات
٣٠٨	الفوسفوليبيدات
٣١٢	الاستيرولات
٣١٤	العوامل المؤثرة على خواص الجودة فى الزيوت
٣٢٢	تحليل الزيوت والدهون
٣٢٥	استخلاص الزيوت والدهون
٣٣٢	فصل الأحماض الدهنية
٣٣٩	فصل والتعرف على مكونات الليبيدات

٣٤٣	طرق الكشف عن دهن الخنزير فى الأغذية ومنتجاتها
٣٤٥	زيوت القلى

الفيتامينات فى الأغذية

٣٥٨	تقسيم الفيتامينات
٣٦٨	الطرق العامة لتقدير الفيتامينات فى الأغذية
٣٧١	الفيتامينات القابلة للذوبان فى الماء
٣٨٦	الفيتامينات القابلة للذوبان فى الدهون
٣٩٣	الاعتبارات الواجب مراعاتها عند تقدير الفيتامينات

الرماد والعناصر المعدنية فى الأغذية

٣٩٥	أهمية تقدير المحتوى من العناصر المعدنية
٤٠٨	الاعتبارات الواجب مراعاتها عند تقدير الرماد الكلى
٤١٢	طرق تقدير الرماد الكلى فى الأغذية
٤١٦	تقدير بعض العناصر المعدنية

الصبغات والمواد الملونة

٤٥٢	الكلوروفيل
٤٥٧	الفلافونويدات ومشتقاتها
٤٦٧	الكاروتينويدات
٤٧٥	الخواص الطبيعية للكاروتينويدات
٤٧٦	الخواص الكيميائية للكاروتينويدات
٤٨٠	الاعتبارات الواجب مراعاتها عند إضافة المواد الملونة فى الأغذية
٤٨٧	المواد الملونة المصرح بها

الحموضة فى الأغذية

٤٩٧	تأثير الحموضة فى خواص وجودة الأغذية
٤٩٨	تقدير الحموضة الكلية
٥٠٣	الحسابات والتحويلات الخاصة بتفاعلات المعايرة والتعادل
٥٠٨	رقم الحموضة
٥١١	حساب تركيز أيونات الأيدروجين بمعلومية قيمة رقم الحموضة

استخدام الإنزيمات في تحليل الأغذية

- ٥٢٣ الخواص العامة للإنزيمات
- ٥٢٧ تقسيم وعمل الإنزيمات المستخدمة في مجال تحليل الأغذية
- ٥٣٣ الاستخدامات المختلفة للتحليلات الإنزيمية في مجال الأغذية
- ٥٤٠ الأهمية التكنولوجية للإنزيمات في مجال تصنيع الأغذية

المواد المضافة للأغذية

- ٥٤٥ تقسيم المواد المضافة للأغذية
- ٥٥٠ المحليات الغذائية
- ٥٥٤ نظام المجاميع الخاصة بالمواد الغذائية

المراجع العلمية

٥٦٧

الملحقات

٥٨٥

- ١- اختصارات المصطلحات العلمية المستخدمة في مجال تحليل الأغذية
- ٢- بعض العلاقات والتحويلات المستخدمة في مجال تحليل الأغذية
- ٣- طرق تحليل الفيتامينات
- ٤- بعض الأمثلة الخاصة بجدول تحليل الأغذية

مقدمة

تشير الأبحاث والدراسات الحديثة المستفيضة في مجال الأغذية إلى حتمية التأكد من سلامة الغذاء كعامل أساسي في تجنب الكثير من الأمراض والمساهمة في بناء الجسم السليم والعقل السليم ومن ناحية أخرى فإن منظمة الأمم المتحدة والمتمثلة في منظمة الغذاء والتغذية ومنظمة الصحة العالمية في جميع الاجتماعات المشتركة (FAO / WHO) تشير إلى الأهمية القصوى للغذاء الآمن ومن أجل ذلك هناك العديد من الاجتماعات والمؤتمرات بين هذه المنظمات ومنظمة الدستور الأغذية CODEX لتوحيد نظم ومواصفات وطرق تصنيع الأغذية وتحليلها ثم تداول هذه الوثائق بين الدول الأعضاء في هذه المنظمات الدولية للالتزام والاتفاق على تطبيق المعايير الدولية الخاصة بإنتاج الغذاء الآمن .

وتلعب طرق تحليل الأغذية دوراً رئيسياً في المجال السابق الإشارة إليه وبناء عليه فقد أخذت الدول في الاعتبار تحليل الأغذية من النواحي الآتية :

- الطرق الكيميائية في تحليل الأغذية Chemical analysis of Food stuffs
- الطرق الطبيعية في تحليل الأغذية Physical analysis of Food stuffs
- الطرق الحسية في تحليل الأغذية Sensory analysis of Food stuffs
- الطرق البيولوجية في تحليل الأغذية Biological analyses of Food stuffs
- الطرق الميكروبيولوجية في تحليل الأغذية Microbiological analyses of Food stuffs

كما أن هناك بعض الطرق التي تجمع بين واحد أو أكثر من هذه الطرق .

هذا والمجدير بالذكر أن تحليل الأغذية بمفهومه الشامل يشمل تحليل المواد الغذائية للتعرف على خصائصها الكيميائية والطبيعية والحسية والبيولوجية والميكروبية أي بمعنى آخر يأخذ في الاعتبار ما يسمى بتحليل المكونات الرئيسية Major chemical constituents وتحليل

المكونات الأخرى التي توجد بتركيزات منخفضة أو التي توجد على صورة أجزاء في المليون أو أجزاء في البليون وهذه المواد تعرف باسم Minor chemical constituents .

ویدخل فی نطاق هذه التحاليل السابق الإشارة إليها ما يلي :

- تقدير الرطوبة .
- تقدير المواد البروتينية والأحماض الأمينية .
- تقدير المواد الدهنية والزيوت والأحماض الدهنية .
- تقدير المواد الكربوهيدراتية وأنواع السكريات .
- تقدير العناصر المعدنية وخاصة المعادن الثقيلة .
- تقدير الفيتامينات الذائبة في الماء وتلك الذائبة في مذيبات الدهون .
- تقدير المواد الملونة في الأغذية سواء التي تذوب في الماء أو تلك التي تذوب في مذيبات الدهون .
- تقدير الأحياء الدقيقة في الأغذية (سواء الفطريات أو الخمائر أو البكتريا) .
- تقدير المواد السامة في الأغذية سواء التي أسالتها بعض المواد الكيميائية (عناصر المعادن الثقيلة) أو التي أسالتها يرتبط بالأحياء الدقيقة مثل الأفلاتوكسين والأوكرا توكسين وغيرها .
- تقدير صلاحية الأغذية للاستهلاك الآدمي طبقاً للمواصفات التي تصدرها الهيئة المصرية للتوحيد القياسي التابعة لوزارة الصناعة والتنمية التكنولوجية .

وللوصول إلى المعايير والتقديرات السابقة الإشارة إليها فإن هناك العديد من مصادر المعلومات يتم اللجوء إليها للتأكد من طرق التحليل المستخدمة ومن هذه المصادر ما يلي :

• المراجع العلمية Text books and Reference books

• المجلات العلمية المتخصصة Scientific Journals

• براءات الاختراعات Patents

- الشبكة الدولية للمعلومات International net works
- الموسوعات العلمية Scientific encyclopaedia
- بنوك المعلومات International banks
- المواصفات الدولية International standards organization ومنها ISO 14000 , ISO 9000
- الأبحاث التطبيقية المنشورة .

ونظرا للأهمية القصوى لتحليل الأغذية فقد أخذ في الاعتبار الاهتمام بتدريس هذه المادة بتسم علوم الأغذية بكلية الزراعة جامعة عين شمس وقد تبنى هذا الاتجاه الأستاذ الدكتور / محمود فهمي حسين والذي كان له الفضل الأكبر والرئيسي في هذا المجال منذ عام ١٩٥٨ ، وقد نال شرف التلمذة على يديه أ.د. / يحيى محمد حسن والذي أضاف إلى مجال تحليل الأغذية من خبراته المتعددة ثم حمل الراية بعد ذلك أ.د. محمد الغرابوي أ.د. محمد أمين عبد الله أ.د. ممدوح القليوبي ، أ.د. مجدي الشيمي ، د. محمد مجدي .

وقد تبنى الجميع استخدام الأجهزة الحديثة في تحليل الأغذية ومنها على سبيل المثال :

- استخدام أجهزة الجاز كروماتوجرافى Gas chromatography
- استخدام أجهزة HPLC
- استخدام أجهزة الأشعة السينية بأنواعها Infra red analyses
- استخدام أجهزة الأشعة تحت البنفسجية Ultraviolet analyses
- استخدام أجهزة الهجرة فى المجال الكهربى Electrophorases
- استخدام الميكروسكوب الالكترونى Electronic microscopy

هذا وسوف يتناول هذا الكتاب بعض الاتجاهات السابقة للإشارة إليها متزامنا بعد ذلك فى طبقات أخرى الاتجاهات المختلفة فى تحليل الأغذية .

المؤلفون

تحليل الجودة في الأغذية Quality Analysis of Foods

هناك الكثير من المفاهيم التي تطلق علي خاصية الجودة Quality في مجال التصنيع الغذائي وتحليل الأغذية، فقد عرف Kramer & Twigg عام ١٩٧٠ الجودة بأنها محصلة الخصائص والصفات التي تميز الوحدات الفردية للمركب وتؤثر تأثيراً معنوياً في تحديد درجة القبول بالنسبة للمستهلك، كما عرف Crosby عام ١٩٧٩ الجودة بأنها مطابقة المنتج للمواصفات والمتطلبات بما يحقق رغبات العميل أو المستهلك، كما أوضح Bounds, et al., عام ١٩٩٤ أن الجودة تعني الأسس التي تشجع التميز في كل شيء سواء في المنتجات - الأنظمة - العمليات التكنولوجية - العمليات الخدمية وذلك لاستيفاء احتياج متوقع أو مواصفة أداء متفق عليها طوال فترة الاستخدام المتوقع وتتطابق هذه المفاهيم مع مفهوم الجودة المطلوبة من السوق وهي مقدار ما تحققه سلعة معينة من رغبات المستهلكين كما أن الحكم علي جودة سلعة ما تختلف من سوق لآخر تبعاً لاختلاف الأذواق والعادات الغذائية للمستهلك.

وهناك جودة تصميم السلعة وهي مقدار ما يمكن أن تتأله رتبة معينة من سلعة ما من رضا المستهلكين عامة. وهناك أيضاً جودة التطابق التي تعني مدى تطابق السلعة المنتجة لمواصفات وخصائص سبق تحديدها.

وعلى ذلك تعزى الجودة إلى مجموعة من الخواص والصفات التي ترجع إلى مكونات الغذاء.

وتنشتت تعريفات الجودة في المنتجات الغذائية لأنه بالنسبة للتقييم الوصفي للغذاء فإنه يشمل عدداً من المقاييس المتاحة عن طريق الأجهزة والخواص الحسية، ذلك أن المقياس الأساسي لتقييم عملية الإنتاج للسلع الغذائية هو الإنتاج وكميته وبالنسبة للمصنع يكون المقياس هو الخصائص وبالنسبة للتاجر يكون المقياس هو فترة الصلاحية للمنتج وبالنسبة للمستهلك يكون المقياس هو خواص النكهة والقيمة التغذوية والسلامة.

وتهتم تحليل الأغذية بتحديد الخواص ذات الأهمية فى توصيف ما يسمى بالجودة العالية وكذا تحديد درجة السلامة الغذائية. كذلك تحديد التفاعلات الكيماوية والحيوية التى تؤثر سلبا أو إيجابا على جودة وسلامة الغذاء.

ومن المعروف أن الأمان والسلامة الغذائية Food safety تعتبر من أهم المتطلبات لأى غذاء وعلى ذلك فإن المفهوم الشامل للسلامة الغذائية عبارة عن إنتاج غذاء خال من أى ملوثات كيماوية أو ميكروبية تضر بصحة المستهلك ولذا فإن المفهوم الحديث لمراقبة وتحليل الجودة يشمل كل العوامل التى تتحكم فى هذه الجودة وتؤثر عليها، وتتضمن هذه العوامل اختيار المواد الخام المناسبة - طرق التصنيع وتتبعها - عمليات التغليف - عمليات النقل والتداول - التخزين - التسويق والتوزيع ومع التطور السريع فى مجال التصنيع الغذائى فإن مبدأ الجودة والسلامة يتحقق من خلال تطبيق نظام الـ HACCP (Hazard Analysis Critical Control Point) وعمل الاختبارات والتحليلات اللازمة عند نقاط المراقبة الحرجة والمواد الخام الداخلة فى الإنتاج، وضمان أداء وسلامة عمليات التصنيع على خطوط الإنتاج والمراحل الوسيطة أثناء الإنتاج وتحليل المنتجات النهائية وضبط الحدود والمعايير المطلوبة أو المسموح بها. وعلى ذلك فإن معامل تحليل الأغذية تعتبر الأداة الفعالة لتحقيق الرقابة ولذا يجب الحصول على نتائج يعتمد عليها وبطرق رسمية معترف بها محليا ودوليا. حيث إن القياسات غير الدقيقة تنتج عنها مؤشرات غير سليمة فى حالة الإنتاج وتؤدى إلى نتائج عكسية ينتج عنها مخاطر على الصحة العامة وعلى الاقتصاد وكذا فإن تأكيد الجودة فى معامل تحليل الأغذية لا يعتبر نشاطاً زائداً يمكن التجاوز عنه ولكنه أحد الأدوات الأساسية للإدارة الفنية فى تحقيق الجودة.

وكما هو معروف فإنه يوجد اختلاف كبير بين الخواص الطبيعية والكيماوية للأغذية المختلفة فمنها السائل والصلب والمعلق والمستحلب والمسحوق والقطبى وغير القطبى.

وجدير بالذكر فإن المحافظة على جودة السلعة فى مستوى قبولها لدى المستهلك مع الحد من تكاليف الإنتاج بقدر الإمكان يعرف بما يسمى بمراقبة

الجودة Quality control ويلاحظ أن هذا المضمون يختص فقط بالمادة الغذائية أى المنتج النهائى، ولذا فقد استحدث اصطلاح الرقابة الشاملة على الجودة ليشير إلى مراقبة جودة المواد الخام - العمال - الماكينات - العمليات التكنولوجية - التخزين - التسويق - الإدارة الفنية.

وقد تم تعريف ضبط الجودة وتوكيد الجودة حسب ASQC عام ١٩٨٧ كما يلى:

- نظام الجودة Quality system وهى تعنى التركيب التنظيمى - المسئوليات - الطرق والعمليات والموارد لتطبيق إدارة الجودة.
- ضبط الجودة Quality control أو مراقبة الجودة والتى تشمل تقنيات التشغيل - الأنشطة المستحدثة لاستبقاء متطلبات الجودة.
- توكيد الجودة Quality assurance وهى تعنى كل الخطط والإجراءات التلقائية الضرورية لتوفير الثقة الكافية للمنتج أو الخدمة بما يفى بمتطلبات الجودة.

وفى مجال ضبط الجودة للمنتجات الغذائية زاد الاهتمام بوضع مواصفات قياسية بهدف تنظيم وتسهيل تداول السلع والمنتجات بين المنتج producer والمستهلك consumer أو بين المنتج producer و importer ، والمواصفات القياسية Standard specification فهى مجموعة المواصفات أو الخصائص التى تم الاتفاق عليها دوليا أو محليا على اعتبارها الحد الأدنى الذي يجب أن يتوافر في المنتج أو السلعة، بحيث يصبح قابلاً للتسويق والتداول والاستهلاك مع جواز الارتفاع بتلك الخصائص عن الحدود المنصوص عليها فى المواصفة بصورة تؤدي إلى تحسين الجودة وزيادة القابلية للتسويق والاستهلاك.

كما أن تركيز المكونات يكون ذا مدى مختلف، فتوجد المواد النقية مثل الماء والسكر والملح أو توجد بعض المغذيات بنسبة ضئيلة مثل الفيتامينات أو الملوثات بأنواعها، كما يختلف ثبات الأغذية غير المحفوظة فيكون عرضة للتلوث بالميكروبات أو تنشط فيها الإنزيمات وتؤدي إلى تغير

خواص وصفات المادة الغذائية وتلفها، أو تتعرض المادة الغذائية لعوامل الأكسدة أو التزنخ.

ويقصد بتوكيد الجودة فى معامل تحليل الأغذية بأنها مجموعة المبادئ التى إذا ما اتبعت أثناء تجميع العينات وتحليلها سوف تعطى بيانات ذات جودة عالية. ولقد عرف Garfield عام ١٩٨٤ ضبط الجودة فى معامل تحليل الأغذية كنظام مخطط للأنشطة والذى يهدف إلى الحصول على نتائج تحليلية دقيقة.

ولقد أوضحت تقارير الـ FAO عام ١٩٩١ مميزات برنامج توكيد الجودة فى المعامل على النحو التالى:

- ١- يعطى نظام توثيق للتأكد والتحقق من العينات ومراجعة أجهزة المعمل وأنها تعمل بكفاءة وبيانات التحليل معتمدة ودقيقة.
 - ٢- توفير وقت وتكاليف التحليل على المدى الطويل.
 - ٣- زيادة الثقة لدى القائم بالتحليل بأن النتائج المتحصل عليها موثوق بها ومعتمدة.
 - ٤- التأكد من أن الأخطاء قد تم تحديدها وإزالتها.
 - ٥- يعطى مرجعاً للأخطاء والشكاوى مما يؤدي إلى التحسين الداخلى المستمر.
 - ٦- تحديد التدريب المطلوب للقائمين بالتحليل.
 - ٧- زيادة المصداقية وبنقة العمل.
- على أن هناك تسهيلات معملية لبرنامج توكيد الجودة فى معامل تحليل الأغذية يمكن إيجازها فيما يلى:

- ١- تصميم المعمل.
- ٢- كفاءة الأشخاص العاملين بالمعمل.
- ٣- تحديد المهام والمسؤوليات.

- ٤- مراقبة بيئة المعمل من حرارة - رطوبة - أتربة إلخ.
 - ٥- تدريب العاملين بالمعمل.
 - ٦- أخذ العينات واستلامها.
 - ٧- تحديد عينات التحليل المطلوبة.
 - ٨- الأجهزة المعملية وكفاءتها.
 - ٩- برنامج الصيانة والإصلاح المستمر.
 - ١٠- أجهزة المعايرة - وبرنامج المعايرة المستمر.
 - ١١- المحاليل والجواهر الكيميائية وكفاءتها ونقاوتها.
 - ١٢- طرق التحليل المستخدمة من حيث:
اختيار الطريقة - المرجع الأساسى والرسمى للطريقة - الضوابط الإيجابية والسلبية للطريقة - تكرار التقديرات - تقدير الدقة والإنتقان.
 - ١٣- توثيق أعمال التحليل من حيث:
تقرير تجميع العينات - تقرير التحليل - سجلات الأجهزة - تقارير المعمل الدورية والفحص المفاجئ.
 - ١٤- المراجعة الدورية الروتينية والعرضية للمعمل.
- وعموما تقسم الجودة الكلية للغذاء إلى ثلاثة أنواع رئيسية هي:
- ١- جودة كمية Quantitative quality.
 - ٢- جودة مستترة Invisible quality.
 - ٣- جودة حسية Sensory quality.
- وتشمل صفات الجودة المستترة عناصر القيمة الغذائية أو وجود مواد أو مركبات سامة لا يمكن تقديرها بصفة عامة بالتقييم الحسى مثل الفيتامينات والمبيدات الحشرية.
- أما الجودة الكمية ترجع أهميتها إلى المنتج لتقدير كمية المادة المتحصل عليها من المادة الخام أى تقدير كمية المنتج الناتج من وحدة المادة الخام المستخدمة أو يرجع أهميتها إلى كل من المنتج والمستهلك مثل نسبة المكونات ذات القيمة الغذائية فى الغذاء المصنع.

وتفيد الصفات الحسية للجودة فى إرشاد المستهلك فى اختيار نوعية الغذاء وهذه الصفات الحسية تقاس لتقدير:

١- مدى مطابقة الغذاء للمواصفات القياسية.

٢- تفضيل المستهلك لتصنيع منتج مقبول عن آخر.

ويتأثر تقييم الخواص الحسية بالتقدير الشخصى والذى بدوره يتأثر بعدة عوامل نوجزها فيما يلى:

عوامل دينية - ثقافية - فسيولوجية - الحالة البدنية العامة - نزوات الموضة - عوامل بيئية مثل التغير فى الطقس مثلاً.
وتشمل الصفات الحسية ما يلى:

١- صفات المظهر من حيث اللون - الحجم - الشكل - القوام - مدى وجود عيوب من عدمه.

٢- صفات تركيبية تشمل تركيب المادة الغذائية - التماسك - اللزوجة

٣- صفات النكهة من حيث الطعم والرائحة.

والجدول رقم (١) يوضح عوامل الجودة وطرق قياسها.

أهمية الصفات المميزة للجودة

حدد علماء تكنولوجيا الأغذية بصفة عامة بعض الصفات المميزة والتي تحدد درجة جودة الغذاء نتناولها بإيجاز فيما يلى:

١- درجة الأمان للغذاء Food safety

وهو تعبير يطلق على المنتج الغذائى للدلالة على خلو الغذاء من أى مواد غير مرغوب فيها خاصة المواد الكيماوية ذات التأثيرات السامة أو تسبب الأمراض وتضر بصحة المستهلك.

جدول (١): عوامل الجودة في الأغذية وطرق قياسها.

عوامل الجودة	طرق القياس
أولاً: العوامل المظهرية	
١- الحجم ويشمل القطر والوزن	موازين، مناخل، ميكرومترات مثل الأدمة
٢- الشكل ويشمل الاستقامة ونسبة الطول إلى العرض	نسبة الإبعاد، إزاحة الماء بجسم مغمور
٣- الكمال أو التمام مثل القطع أو الأجزاء المكسورة أو المعطوبة	العدد، الإحصاء، نسب السليم، صور، نماذج
٤- العيوب (نتوء، بقع، كدمات)	صور، رسوم، نماذج
٥- الصقل أو اللمعان	أجهزة قياس اللمعان
٦- اللون	كروت اللون، أجهزة قياس اللون
٧- التماسك (القوام والصلابة)	أجهزة قياس القوام، اللزوجة، الانتشار
ثانياً: عوامل تركيبية	
التركيب، المتانة، النوع، الصفة أو الخاصية، النعومة، العصارية، الألياف	أجهزة قياس الطراوة، التركيب والقوام، آلات ضغط وقطع، اختبارات رطوبة وألياف ومواد صلبة
ثالثاً: عوامل النكهة	
الطعم والرائحة	الايديروميترات، الرفراكتوميترات، تقديرات السكريات وكلوريد الصوديوم، الإنزيمات، الأمينات، نسبة السكر إلى الحمض، المواد الطيارة، التحليل الكروماتوجرافي

٢- النقاوة للغذاء Food purity

وهو اصطلاح يعنى خلو الغذاء من اى مواد غريبة حتى ولو كانت غير ضارة مثل بقايا القشور والبذور، مما يدل على عدم اتباع اصول النظافة أو الإنتاج النظيف وبالتالي يقلل من مدى قبول المستهلك للمنتج الغذائى.

٣- الصفات الحسية للغذاء Sensory properties

وهى تلك الخواص المميزة للغذاء من لون وطعم ورائحة وقوام وملمس والتي يمكن إدراكها بالخواص الحسية.

٤- ملائمة الغذاء للمستهلك Food convenience

وهى تعنى سهولة حصول المستهلك على متطلباته من السلعة أو المنتج الغذائي، سواء بالشكل أو الحجم المرغوب وبطريقة الإعداد والتجهيز المطلوبة لدى المستهلك، وهذه الصفة من الصفات الملحة والمطلوبة لدى المستهلكين خاصة فى المجتمعات العاملة، حيث يركز المستهلك على منتج غذائى سهل الإعداد أو التحضير أو الاستهلاك توفيراً للوقت والجهد أو التخزين.

٥- فترة الصلاحية للغذاء Expiry date

ويقصد بذلك مدى قدرة المنتج الغذائى على البقاء محتفظاً بصفات جودته المميزة ودرجة الأمان له وقيمه التغذية خلال فترة التداول والتوزيع والتسويق وأثناء تواجده لدى المستهلك، ويعبر عن فترة الصلاحية بأنها الفترة الزمنية بين تاريخ الإنتاج وأقصى تاريخ للمحافظة على صفات الجودة فى المنتج تحت ظروف التداول والاستهلاك والتخزين المثلى.

٦- الخصائص الوظيفية Functional properties

وهى تلك الخواص والصفات التكنولوجية المميزة للمادة الغذائية خلال خطوات التصنيع والحفظ، وهى تشمل الإذابة - التشرب - امتصاص وربط

الماء - امتصاص وربط الزيت - اللزوجة - الاستحلاب - الرغبة -
التأثيرات على القوام - التأثير على التركيب فى المادة الغذائية.

٧- القيمة التغذوية Nutritional value

وهى تعنى مدى احتواء المادة الغذائية على العناصر والمكونات الغذائية ذات الأهمية الحيوية للمستهلك، ومدى تأثير المعاملات التكنولوجية وطرق الحفظ والتخزين على هذه المكونات، وهى تشمل البروتينات - الدهون - السكريات - الألياف - الفيتامينات - الأملاح المعدنية.

ولقد زاد الاهتمام بوضع المواصفات القياسية بهدف تنظيم وتسهيل التجارة والتداول بين المنتج وكل من المستهلك والمستورد، وهذه المواصفات يتم إصدارها بواسطة هيئات حكومية مثل معهد المواصفات القياسية القومى الأمريكى ANSI / ASQC والكودكس Codex وهيئة المواصفات القياسية المصرية ESS . وجدير بالذكر فإن المعايير أو المواصفات القياسية تكون مرتبطة مع سلامة الأجهزة.

والأيزو هو المنظمة العالمية للمواصفات القياسية (ISO) International standards organization وهو نظام ضمان جودة المنتجات والسلع الغذائية من خلال تطبيق مواصفات إدارة الجودة الشاملة ومواصفات توكيد الجودة، وهو نظام يعبر عن كل شىء تم إنجازه بالطريقة الصحيحة، وقد تم إعداد مواصفات الجودة ISO 9000 بواسطة اللجنة الفنية لتوكيد الجودة، وهى مجموعة خبراء من ٩٠ دولة، وتم إصدار هذه المواصفات عام ١٩٨٧، وتم إصدارها مطابقة للمواصفة البريطانية BS 5750 وبالتالي أطلق عليها المواصفة BS 5750 / ISO 9000، وفى عام ١٩٩٤ تم تعديل اسم المواصفة إلى BS / EN / ISO 9000 لإرجاعها إلى أصلها البريطانى [BS] وإضافة البعد الأوروبى بها [EN]، ويعتبر الحصول على شهادة المطابقة مع المواصفات الدولية محورا لتطوير أوضاع الهيئات والوحدات الإنتاجية والخدمية، واستكمال متطلبات الجودة الشاملة وتغادى أسباب الخل والانحراف عن الجودة مع بذل الجهد المستمر للمحافظة على المستويات المتفوقة للجودة.

وتشمل المواصفات الدولية المتعلقة بإدارة الجودة الشاملة الإصدارات التالية: ISO 9001 , ISO 9002 , ISO 9003 , ISO 9004 .

أ - ISO 9001

وهي المواصفة الخاصة بنظم الجودة التي تغطي مجالات التصميم Design والتطوير Development والإنتاج Production والفحص والاختبار Inspection & Testing والتركيب Installation والخدمة Serving.

وتتطبق هذه المواصفة على الوحدات الإنتاجية التي تتعامل في منتج ما منذ التصميم حتى التسليم للعميل وخدمة ما بعد البيع.

ب - ISO 9002

وهذه المواصفات تغطي كل المجالات السابقة المذكورة في ISO9001 فيما عدا التصميم والتطوير وخدمة ما بعد البيع وتطبق هذه المواصفة على الوحدات الإنتاجية التي تعمل في الإنتاج، الفحص، الاختبار والتركيب فقط.

ج - ISO 9003

وتغطي هذه المواصفة عمليات الفحص النهائي والاختبار فقط، ولا تنطبق هذه المواصفة إلا في الحالات التي يمكن التأكد من الجودة فقط من خلال الفحص النهائي والاختبار وهي محدودة الاستخدام.

د - ISO 9004

وهذه المواصفة تتضمن عناصر التوجيهات والإرشادات Guidelines اللازمة لإدارة الجودة وبيان عناصر نظام الجودة.

ولقد طورت المنظمة العالمية للتوحيد القياسي سلسلة الأيزو، وإصدارات مواصفات الأيزو ISO 14000 والخاصة بالمواصفات القياسية البيئية تتعامل مع تقييم المنتج وعمليات التصنيع وتحقق متطلبات المواصفات البيئية EMS Environmental Management system ومن هذه

المواصفات الأيزو ISO 14001، وتتلخص المتطلبات البيئية فى خمس نقاط هى:

- ١- السياسية والالتزام: وفى هذه المرحلة فإن المنظمة أو الوحدة الإنتاجية تعرف السياسية البيئية وتؤكد على اتباعها.
 - ٢- التخطيط: وضع خطة لتغطية وتنفيذ السياسة البيئية.
 - ٣- التنفيذ: وضع الخطة فى حيز التنفيذ بتوفير المصادر ودعم الإمكانيات.
 - ٤- القياس والتقييم: قياس وتقييم الأداء البيئى فى مقابل الأهداف الموضوعه.
 - ٥- المراجعة والتحسين: وذلك لكى يتحقق تحسين الأداء البيئى.
- وفىما يلى نموذج لمشروع المواصفات القياسية الخاصة بتداول المواد المستخدمة فى تصنيع وحفظ الأغذية ومنتجاتها، حيث تتكون المواصفات القياسية الصادرة عن الهيئة المصرية للتوحيد القياسي من عدة بنود تشمل:
- مجال المواصفة المشروعة - التعاريف الخاصة بالمادة أو المنتج الذى تتناوله المواصفة القياسية - الاشتراطات العامة المقررة - الاشتراطات والمواصفات الخاصة المقررة - اشتراطات ومواصفات التعبئة والبيانات المطلوبة - طرق الفحص والاختبار - المصطلحات الفنية التى تتناولها المواصفة الموضوعه - المراجع العلمية التى اعتمدت واستندت عليها المواصفة المقررة - الجهات التى اشتركت فى وضع وتقرير المواصفة.
- والنموذج المعروض كمثال على المواصفات القياسية فى مجال تصنيع وحفظ الأغذية هو نموذج مشروع المواصفات القياسية لمادة نترات الصوديوم، ونموذج مشروع المواصفات القياسية لمادة نيتريت الصوديوم، وهى أمثلة للمواد الكيميائية المستخدمة فى تثبيت اللون فى منتجات اللحوم المعالجة.

مشروع المواصفات القياسية لنترات الصوديوم

١ - المجال

تختص هذه المواصفة القياسية بالاشتراطات العامة والمواصفات الخاصة بملح نترات الصوديوم المستخدم في حفظ المنتجات الغذائية وكمادة مثبتة للون وطرق الفحص والاختبار.

٢ - التعاريف

الاسم الكيميائي	: نترات الصوديوم.
الرمز الكيميائي	: ص ن أ.
المراذفات	: شيلي سولت بيتري صودا نيترا - كيويك.
الوزن الجزيء	: ٨٥
الرقم الكودى الكيميائى	: ٤٧٦٣١ - ٩٩ - ٤
الرقم الدولى	: ٢٥١

٣ - الاشتراطات العامة

- ١/٣ - يكون المنتج من الدرجة الغذائية.
- ٢/٣ - يكون المنتج على هيئة بللورات شفافة عديمة اللون والرائحة أو حبيبات بيضاء اللون أو مسحوق.
- ٣/٣ - يتميع المنتج فى الهواء الرطب.
- ٤/٣ - يذوب المنتج فى الماء بسهولة، شحيح الذوبان فى الكحول.
- ٥/٣ - يعطى المنتج نتيجة إيجابية لاختبار الصوديوم.
- ٦/٣ - يعطى المنتج نتيجة إيجابية لاختبار النترات.

٤ - المواصفات

- ١/٤ - لا تزيد نسبة النيتريت على ٣٠ ملليجرام / كجم.
- ٢/٤ - لا يزيد الفقد في التجفيف على درجة ١٠٥ س لمدة ٤ ساعات ٢ %.
- ٣/٤ - لا يزيد محتوى الزرنيخ على ٣ ملليجرام / كجم.
- ٤/٤ - لا يزيد محتوى الرصاص على ١٠ ملليجرام / كجم.
- ٥/٤ - لا يزيد محتوى المعادن الثقيلة مجمعة على ٢٠ ملليجرام / كجم مقدرة كـرصاص.
- ٦/٤ - يجتاز المنتج اختبار الكلور الكلى بحيث لا تتعدى ٢,٠٠ %.

٥ - التعبئة والبيانات

- ١/٥ - يعبأ المنتج فى عبوات مناسبة محكمة الغلق تحافظ على خواصه ولا تتفاعل مع محتويات العبوة.
- ٢/٥ - مع مراعاة ما ورد فى المواصفات القياسية المصرية رقم ١٥٤٩ الخاصة ببيانات بطاقات المنتجات الغذائية المعبأة ، تدون البيانات الآتية على العبوة باللغة العربية ويجوز كتابتها بلغات أجنبية إلى جانب اللغة العربية:
- ١/٢/٥ - اسم المنتج أو المعبئ وعنوانه وعلامته التجارية إن وجدت
- ٢/٢/٥ - الاسم العلمى والتجارى إن وجد.
- ٣/٢/٥ - رقم التشغيل أو الرقم الكودى.
- ٤/٢/٥ - الوزن الصافى لمحتويات العبوة.
- ٥/٢/٥ - درجة النقاوة وعبرة من الدرجة الغذائية.
- ٦/٢/٥ - تاريخ الإنتاج وتاريخ انتهاء الصلاحية.
- ٧/٢/٥ - شروط التخزين والتداول.
- ٨/٢/٥ - عبارة صنع فى مصر فى حالة الإنتاج المحلى وبلد المنشأ فى حالة الاستيراد.

٦- طرق الفحص والاختبار

١/٦- اختبار الصوديوم:

جميع محاليل الصوديوم إذا تعرضت للهب غير مضى باستخدام سلك بلاتين نظيف يظهر لون مميز شديد الاصفرار.

٢/٦- اختبار النترات:

عند مزج محلول النترات مع حجم مماثل من حمض الكبريتيك ويبرد المحلول ويضاف محلول كبريتات الحديدوز فوق الخليط فإنه ينتج لون بني عند السطح الفاصل بين المحلولين.

عند تسخين النترات مع حمض الكبريتيك في وجود النحاس المعدني فإنه تنطلق أبخرة حمراء بنية.

النترات لا تزيل لون محلول برمنجنات البوتاسيوم ١،٠ ع وهذا يميزها عن النيتريت.

٣/٦- اختبار حد الزرنيخ:

يذاب ١ جم من العينة في ١٠ مل حمض كبريتيك مخفف - يغلى ببطء لمدة دقيقة واحدة ثم يبرد ويخفف إلى ٣٥ مل بالماء. يختبر هذا المحلول لحد الزرنيخ طبقا للطريقة العامة المذكورة في المواصفات القياسية م.ق.م رقم (١٤٦٠) الخاصة بتقدير الزرنيخ في الأغذية.

٤/٦- اختبار حد الرصاص:

يتم اختبار محلول العينة ١ جم في ١٠ مل ماء طبقا لطريقة حد الرصاص مع استخدام ١٠ ميكروجرام أيون رصاص للمقارنة.

٥/٦- اختبار حد المعادن الثقيلة:

يذاب ١ جم من العينة في ٢٥ مل ماء ويتم اختبار هذا المحلول لحد المعادن الثقيلة (الطريقة) باستخدام محلول للمقارنة يحتوى على ٢٠ ميكروجرام أيون رصاص (المحلول أ).

يختبر هذا المحلول لحد المعادن الثقيلة طبقا للطريقة الواردة في المواصفات القياسية رقم الخاص بطرق فحص واختبار الألوان.

٦/٦- تقدير الكلور الكلى:

يذاب واحد جرام من العينة في ١٠٠ مل ماء يضاف كمية كافية من حمض الكبريتوز ٦% حتى يعطى المحلول رائحة ثانى أكسيد الكبريت المميزة، يغلى المحلول بهدوء حتى تختفى رائحة ثانى أكسيد الكبريت ثم يضبط الحجم إلى ١٠٠ مل باستخدام الماء.

يضاف ١ مل من محلول نترات الفضة ٠,١ ع ثم ٣ مل من حمض النيتريك، ٣ مل من نيتروبرترين ويرج بشدة.

يضاف محلول كبريتات الحديدك النشارية وتعابير الزيادة من نترات الفضة باستخدام محلول ثيوسيانات الأمونيوم ٠,١ ع.

لا يجب أن تزيد الكمية المستهلكة من نترات الفضة ٠,١ ع على ٠,٦ مل.

٦/٧- تقدير النترت:

يم التقدير باستخدام جهاز سبكروفوتوميتر وذلك بعمل تفاعل بين النترت ومركب سلفانيل أميد، ن - (١ - نافثيل) إيثيلين داي أمين داي هيدروكلوريد لتكوين معقد له لون وردى يقاس الامتصاص له عند طول موجى ٥٤٠ نانوميتر.

٦/٧/١- الكواشف:

١- محلول سلفانيل أميد:

يذاب ٢ جم من سلفانيل أميد في ١٠٠٠ مل حمض هيدروكلوريك مخفف (محلول اختبار ٢,٧ ع ١٠% وزن / حجم) - يحضر بتخفيف ٢٢٦ مل حمض هيدروكلوريك ٣٦% - يخفف بالماء ويكمل بالعلامة حتى ١٠٠٠ مل.

٢- دليل ن - (١ - نافثيل) - إيثيلين داي أمين - داي هيدروكلوريد

يذاب ٠,٢ جم من هذا الدليل فى الماء ويكمل الحجم إلى ١٠٠ مل. يحفظ فى الثلاجة فى زجاجة داكنة اللون.

٣- محلول النيتريت القياسي:

المحلول الأساسى: يذاب ٠,٧٥ جم من نيتريت الصوديوم (السابق تجفيفه فى مجفف يحتوى على سيلكاجل لمدة ٤ ساعات فى الماء ويكمل الحجم الى ١٠٠٠ مل (٥٠٠ ميكروجرام نيتريت / مليلتر).
المحلول الوسطى: يخفف ١٠ مل من المحلول السابق الى ١٠٠ مل بالماء ليعطى محلول يحتوى على ٥٠ ميكروجرام نيتريت / مليلتر.
محلول العمل: يخفف ١٠ مل من المحلول الوسطى إلى ١٠٠٠ مل بالماء وهذا المحلول يحتوى على ٠,٥ ميكروجرام نيتريت / مليلتر.

٦/٧/٢- طريقة التقدير:

عمل المنحنى القياسى:

- ينقل بالماصة إلى دوارق معيارية سعة ١٠٠ مل أحجام صفر، ٥، ١٠، ٢٠، ٥٠ مل من محلول النيتريت القياسى (تمثل صفر، ٢، ٥، ١٠، ٢٠، ٥٠ ميكروجرام نيتريت)، ويخفف بالماء إلى حوالى ٨٠ مل.
- يضاف إلى كل دورق ١٠ مل من محلول سلفانيل أميد ويمزج جيدا بعد ٣ دقائق يضاف ١ مل من دليل ن - (١ - نافتيل) - ايثيلين داي أمين - داي هيدروكلوريد ثم يكمل الدورق إلى العلامة بالماء ويمزج جيدا ويرك لمدة ١٥ دقيقة.
- يقاس امتصاص المحلول مقابل الماء على طول موجى ٥٤٠ نانوميتر وفى خلية ١٠ مل. ثم يتم رسم المنحنى القياسى من العلاقة بين الامتصاص وتركيز النيتريت.

١١ قياس العينة:

- يوزن بدقة حوالى ١ جم من العينة وذلك لأقرب ٠,٠٠١ جم.
- يذاب الوزن فى الماء وتكمل إلى ١٠٠ مل.

- ينقل بماصة ٢٠ مل من المحلول إلى دورق معيارى سعة ١٠٠ مل ويكمل بالماء إلى حوالى ٨٠ مل - يضاف ١٠ مل من محلول سلفانيل أميد ويمزج جيدا - بعد ٣ دقائق يضاف ١ مل من دليل ن- (١- نافتيل) - إيثيلين داي أمين - داي هيدروكلوريد ويكمل الحجم إلى العلامة باستخدام الماء ويمزج جيدا.
- يترك لمدة ١٥ دقيقة ثم يقاس الامتصاص مقابل الماء على طول موجى ٥٤٠ نانوميتر وفى خلية ١٠ مل. ثم يحسب كمية النيتريت فى المحلول من المنحنى القياسى.
- تحسب كمية النيتريت فى العينة من المعادلة الآتية:

$$\frac{٥ \times ١}{و} = \text{نسبة النيتريت}$$

حيث:

١ = كمية النيتريت فى المحلول من المنحنى القياسى.

و = وزن العينة بالجرام.

٨/٦- تقدير النقاوة

- يوزن بدقة حوالى ٣٥٠ ملليجرام من العينة السابقة تجفيفها على درجة ١٠٥ س لمدة ٤ ساعات - تذاب العينة فى ١٠ مل حمض هيدروكلوريك فى كاس أو طبق بورسيلين صغير ويبخر حتى الجفاف على حمام بخار.
- يذاب المتبقى فى ١٠ مل حمض هيدروكلوريك وتعاد عملية التبخير حتى الجفاف.
- يستمر فى التسخين حتى يصبح المتبقى عند إذابته فى الماء متعادلا بالنسبة لعباد الشمس.
- ينقل المتبقى باستخدام ٢٥ مل ماء إلى دورق مزود بغطاء زجاجى.

- يضاف ٥٠ مل من محلول نترات الفضة ٠,١ ع ثم ٣ مل حمض نيتريك، ٣ مل نيتروبنترين ويرج بشدة.
- يضاف محلول كبريتات الحديدك الأمونية (يحضر بإذابة ٨ جم من كبريتات الحديدك الأمونية فى كمية من الماء لعمل ١٠٠ مل).
- يعاير الزيادة من محلول نترات الفضة باستخدام محلول ثيوسيانات الأمونيوم ٠,١ ع كل ١ مل من نترات الفضة ٠,١ ع يكافئ ٨,٥ مجم ص ن أ.

مشروع المواصفات القياسية لنتريت الصوديوم

١ - المجال

تختص هذه المواصفة القياسية بالاشتراطات العامة والمواصفات الخاصة بملح نتريت الصوديوم المستخدم في حفظ المنتجات الغذائية وكمادة مثبتة للون وطرق الفحص والاختبار.

٢ - التعاريف

الاسم الكيميائي	: نتريت الصوديوم
الرمز الكيميائي	: ص ن أ
الوزن الجزيء	: ٦٩
الرقم الكودى الكيميائي	: ٧٦٣٢ - ٠٠ - ٠
الرقم الدولى	: ٢٥٠

٣ - الاشتراطات العامة

- ١/٣ - يكون المنتج من الدرجة الغذائية.
- ٢/٣ - يكون المنتج على هيئة مسحوق أو حبيبات أو كتل مندمجة على شكل عصيان.
- ٣/٣ - يمتص المنتج الماء وحبيباته متميعة.
- ٤/٣ - يذوب المنتج تماما فى الماء وبسهولة فى الكحول الإيثيلي.
- ٥/٣ - يعطى المنتج نتيجة إيجابية لاختبار الصوديوم.
- ٦/٣ - يعطى المنتج نتيجة إيجابية لاختبار النتريت.
- ٧/٣ - يكون المنتج ذا لون أبيض أو مائل للاصفرار.

٤ - المواصفات

- ١/٤ - لا تزيد نسبة النيتريت على ٣٠ ملليجرام / كجم.

٢/٤- لا يزيد الفقد فى التجفيف على ٠,٢٥% بعد تجفيفه فوق سيليكاجل لمدة ٤ ساعات.

٣/٤- لا يزيد محتوى الزرنيخ على ٣ مليجرام / كجم.

٤/٤- لا يزيد محتوى الرصاص على ١٠ مليجرام / كجم.

٥/٤- لا يزيد محتوى المعادن الثقيلة مجتمعة على ٢٠ مليجرام / كجم مقدرة كرصاص.

٥- التعبئة والبيانات

١/٥- يعبأ المنتج فى عبوات مناسبة محكمة الغلق تحافظ على خواصه ولا تتفاعل مع محتويات العبوة.

٢/٥- مع مراعاة ما ورد فى المواصفات القياسية المصرية رقم ١٥٤٩ الخاصة ببيانات بطاقات المنتجات الغذائية المعبأة تدون البيانات الآتية على العبوة باللغة العربية ويجوز كتابتها بلغات أجنبية إلى جانب اللغة العربية:

١/٢/٥- اسم المنتج أو المعبئ وعنوانه وعلامته التجارية إن وجدت.

٢/٢/٥- الاسم العلمى والتجائى إن وجد.

٣/٢/٥- رقم التشغيل أو الرقم الكودى.

٤/٢/٥- الوزن الصافى لمحتويات العبوة.

٥/٢/٥- درجة النقاوة وعبارة من الدرجة الغذائية.

٦/٢/٥- تاريخ الإنتاج وتاريخ انتهاء الصلاحية.

٧/٢/٥- شروط التخزين والتداول.

٨/٢/٥- عبارة صنع فى مصر فى حالة الإنتاج المحلى وبلد المنشأ فى حالة الاستيراد.

٦- طرق الفحص والاختبار

١/٦- اختبار الصوديوم:

- جميع محاليل الصوديوم إذا تعرضت للهيب غير مضئ باستخدام سلك بلاتين نظيف يظهر لون مميز شديد الاصفرار.

٢/٦- اختبار النترت:

- عند مزج محلول النترات مع حجم مماثل من حمض الكبريتيك ويبرد المحلول ويضاف محلول كبريتات الحديدوز فوق الخليط فإنه ينتج لون بني عند السطح الفاصل بين المحلولين.
- عند تسخين النترات مع حمض الكبريتيك في وجود النحاس المعدني فإنه تتطلق أبخرة حمراء بنية.
- النترات لا تزيل لون محلول برمنجنات البوتاسيوم ٠,١ ع وهذا يميزها عن النترت.

٣/٦- اختبار حد الزرنيخ:

- يذاب ١ جم من العينة في ١٠ مل حمض كبريتيك مخفف - يغلى ببطء لمدة دقيقة واحدة ثم يبرد ويخفف الى ٣٥ مل بالماء.
- يختبر هذا المحلول لحد الزرنيخ طبقا للطريقة العامة المذكورة في المواصفات القياسية م.ق.م رقم (١٤٦٠) الخاصة بتقدير الزرنيخ في الأغذية.

٤/٦- اختبار حد الرصاص:

- يتم اختبار محلول العينة ١ جم في ١٠ مل ماء طبقا لطريقة حد الرصاص مع استخدام ١٠ ميكروجرام أيون رصاص للمقارنة.

٥/٦- اختبار حد المعادن الثقيلة:

- يذاب ١ جم من العينة في ٢٥ مل ماء ويتم اختبار هذا المحلول لحد المعادن الثقيلة (الطريقة) باستخدام محلول للمقارنة يحتوى على ٢٠ ميكروجرام أيون رصاص (المحلول أ).

- يختبر هذا المحلول لحد المعادن الثقيلة طبقا للطريقة الواردة في المواصفات القياسية بالرقم الخاص بطرق فحص واختبار الألوان.

٦/٦- تقدير النقاوة:

- يوزن إلى أقرب ملليجرام واحد جرام من العينة السابق تجفيفها فوق سيلكاجل لمدة ٤ ساعات تنقل العينة إلى ورق عيارى سعة ١٠٠ مل وتذاب بالماء ثم تخفف إلى العلامة.
- ينقل باستخدام ماصة ١٠ مل من هذا المحلول إلى خليط يحتوى على ٥٠ مل من محلول برمنجنات البوتاسيوم ٠,١ ع، ١٠٠ مل ماء، ٥ مل من حمض كبريتيك (يجب حفظ طرف الماصة تحت سطح السائل تماما).
- يدفأ المحلول إلى درجة ٤٠ س ثم يترك لمدة ٥ دقائق.
- يضاف ٢٥ مل من محلول حمض أكساليك ٠,١ ع.
- يسخن الخليط إلى حوالى ٨٠ س ثم يعاير مقابل محلول برمنجنات البوتاسيوم ٠,١ ع.
- طريقة الحساب:

$$\text{النسبة المئوية لنتريت الصوديوم} = \frac{L - 25}{W} \times 3,450$$

حيث إن:

$$L = \text{عدد مللييترات محلول برمنجنات البوتاسيوم ٠,١ ع التي استخدمت في المعايرة.}$$

$$W = \text{الوزن بالجرام للعينة.}$$

٧- المصطلحات الفنية

Sodium Nitrite	نتريت الصوديوم
Chemical formula	الرمز الكيميائي
Chemical name	الاسم الكيميائي
Formula weight	الوزن الجزيء
Colour fixative	مثبت للون
Hygroscopic	ماص للرطوبة
Deliquescent	حبيباته متميعة
Opaque	غير شفاف
Silica gel	سيلكا جل

استخدام نظام الـ HACCP فى مجال تصنيع الأغذية

إن التطور والتوسع فى استخدام المكونات والعناصر الغذائية المختلفة، وكذا الطرق التكنولوجية الحديثة لتصنيع المنتجات الغذائية ومواد التعبئة المستخدمة، قد أدى إلى زيادة مخاطر الأمان بالنسبة لمصنعي الأغذية مما دعا إلى تنظيم معاملات تصنيع الأغذية للتغلب على هذه المخاطر، ومن هنا ظهر نظام الـ Hazard Analysis Critical Control (HACCP) Points لمنع حدوث المخاطر والأخطاء المحتمل حدوثها عند إنتاج المواد الغذائية وليس للتفتيش عليها، وبالتالي بمساعدة هذا النظام يمكن تحديد مصادر الأخطاء والأخطار الفيزيائية والكيميائية والميكروبيولوجية، مع اختيار وتنفيذ الطرق والوسائل المناسبة فى هذا المجال ووضع الحدود التى تحدد القبول أو الرفض للمنتج الغذائى، ومن هذا المنطلق فإن هذا النظام يهدف إلى إنتاج غذاء متميز بالجودة والسلامة، أى أن تطبيق هذا النظام يعتمد على أسلوب أين وكيف، بمعنى أين مصدر الخطر؟ وكيف يمكن تلافي ذلك بالمعالجة المناسبة؟.

ومما لا شك فيه أن الطرق التى استخدمت فى مصانع الأغذية عمدت إلى التحكم فى درجة أمان وجودة المنتج الغذائى بالتدريب والفحص والبحث والدراسة وأجراء التقديرات المختلفة، كما أن أغلب برامج مراقبة الجودة quality control وتأكيد الجودة quality assurance قد وظفت الربط بين هذه الطرق المختلفة لتحقيق نفس الهدف، على أن الطرق التقليدية فى مجال مراقبة الجودة قد استعملت لتحقيق الأغراض المنوطة بها بالنسبة لجودة الغذاء والمنتج، ولكنها لم تؤكد على درجة الأمان Safety فى الأغذية المصنعة.

ولقد بدأ تاريخ نظام الـ HACCP فى عام ١٩٥٩ عندما طلب من شركة Pillsbury للمنتجات الغذائية وضع برنامج لتطوير الأغذية التى تصلح للاستخدام فى برامج الفضاء، وفى عام ١٩٧١ تم وضع نظام الـ HACCP عندما انعقد المؤتمر القومى لوقاية الغذاء National Conference of Food Protection، وفى عام ١٩٧٣ قامت شركة

Pillsbury بتقديم مجالات التدريب فى هذا الغرض، وفى عام ١٩٨٥ اقترحت هيئة (NAS) National Academy of Science استخدام نظام الـ HACCP فى تقييم المواصفات الميكروبيولوجية فى المواد الغذائية لوقاية الأغذية، ثم تكون هيئة قومية لبحث هذا النظام وهى National Committee on Microbiological Criteria for Food Advisory (NACMCF) لتحسين نظم الاختبار ووضع الاصطلاحات والوصف لكل مبدأ من مبادئ هذا النظام وذلك لبناء الثقة فى المنتجات الغذائية بين الدول، والاقتراح بأن الأغذية المنتجة طبقاً لهذا النظام هى أغذية آمنة. ومنذ عام ١٩٩١ أصبح نظام الـ HACCP system (بعد إدخال التعديلات عليه) نظاماً متكاملًا يهتم ويؤكد على المخاطر الفيزيائية والكيميائية والميكروبيولوجية.

ويهدف نظام الـ HACCP إلى منع المشاكل والمخاطر المصاحبة لها عند تجهيز وإعداد وإنتاج الأغذية المصنعة، ويعتمد ذلك على ثلاثة محاور أساسية هى:

- ١- تعريف وتحليل المخاطر التى تظهر عند إنتاج الغذاء بدءاً من الزراعة والحصاد والتداول والتجهيز إلخ.
- ٢- تقدير نقاط التحكم الحرجة لمصادر الخطر.
- ٣- وضع النظم المناسبة لتحليل نقاط التحكم الخطرة والحرجة.

وبنظرة عامة فإن نظام الـ HACCP هو الضمان الحقيقى لإنتاج الجودة من وجهة نظر صانعى ومستهلكى الأغذية، ولذا فهو يعتبر أعلى مرحلة من مراحل بناء ضمان الجودة وتأكيداتها (GA) Quality Assurance فى أى شركة أو مصنع أو مؤسسة تعمل فى مجال التصنيع الغذائى.

ومن وجهة نظر الكودكس Codex فإن تحليل المخاطر عبارة عن عملية تتكون من ثلاثة محاور تشمل:

- ١- تقييم المخاطر Risk assessment.
- ٢- إدارة المخاطر Risk mangement.
- ٣- اتصالات المخاطر Risk Communication.

ويهدف تقييم المخاطر إلى وضع الأسس العلمية والتي تشمل تعريف الخطأ وتوضيحها وتقييم وتحليل التعرض للمخاطر، بينما أن إدارة المخاطر تشمل رسم وتوجيه السياسات البديلة في ضوء نتائج المخاطر، ولقد أوضح Rodricks عام ١٩٩٦ أن تقييم المخاطر يختص بالسلامة الكلية للمنتج الغذائي متضمناً تحليل المنتج الغذائي من حيث المضافات الغذائية ومدى سلامة الكيماويات المضافة والملوثات وبقياء المبيدات وتقييم المخاطر البيولوجية، وتخص لجنة الخبراء التابعة لـ FAO / WHO بإجراء محاور الاتصالات العلمية وتقديم التوصيات التي تستخدم بواسطة الكودكس والحكومات الإقليمية وتقديم التوصيات الإرشادية في هذا المجال. وجدير بالذكر فإن الحكومات الإقليمية مسئولة عن حماية المستهلك وكذلك الممارسات التجارية ومسئولية تأسيس التشريعات المرتبطة بجودة الغذاء وسلامته.

وقد أوضح Sperber عام ١٩٩١ المبادئ الأساسية لتطبيق نظام الـ HACCP والتي تتلخص فيما يلي:

- ١- إدارة تحليل المخاطر Conducta hazard analysis وذلك بإعداد قائمة بخطوات التصنيع موضحة بها مواقع المخاطر المعنوية مع وصف طرق المعالجة المناسبة.
- ٢- تعريف ووصف نقاط التحكم الحرجة (CCPs).
- ٣- وضع الحدود الحرجة Critical Limits (CL) في التقديرات والطرق الوقائية من هذه المخاطر.
- ٤- تسجيل النقاط الحرجة للتحكم.
- ٥- وضع الإجراءات التصميمية والتي يجب أخذها في الاعتبار مع ملاحظة أي انحرافات عن الحدود الحرجة التي تم تسجيلها.
- ٦- وضع الطرق المناسبة للمعالجة وتطبيق نظم الـ HACCP.
- ٧- وضع الطرق المختلفة لتحقيق Verification والتأكد من أن نظام الـ HACCP الموضوع قد تم تطبيقه بطريقة سليمة.

وعلى ذلك فإنه يجب وضع وتصميم خطة تسير عليها الوحدة الإنتاجية المنوط بها تطبيق النظام وهى ما تسمى بـ HACCP plant، ولقد أوضح Early عام ١٩٩٥ أنه يجب أن يكون الأفراد المختارون أو مجموعة العمل HACCP Team لديهم القدرة والخبرة التى تساعد فيما يلى:

- ١- المعرفة الجيدة بنظام الجودة فى الوحدة الإنتاجية.
 - ٢- القدرة على التفرقة بين الأخطار المتصلة بالجودة وتلك الأخطار المتصلة بالأمان أو السلامة الغذائية.
 - ٣- التعرف على الأخطار المهمة.
 - ٤- تحديد نقاط السيطرة والمواصفات وطرق المتابعة.
 - ٥- اختيار عمليات التصحيح عندما يكون هناك انحراف عن الحدود المطلوبة.
 - ٦- عمل البحوث المتعلقة بتطبيق نظام الـ HACCP.
 - ٧- قياس مدى نجاح خطة الـ HACCP.
- ويتم تشكيل فريق العمل من: رئيس قسم الإنتاج - رئيس قسم تنمية وتحسين المنتجات - المسئول عن تطبيق نظم الجودة ISO - قسم البحوث وتطوير المنتجات - معمل مراقبة الجودة.
- ويجب أن يقوم فريق العمل بوصف كامل تفصيلي عن المنتج الغذائى ووضع بما يسمى بقائمة المعايير أو المواصفات، ويشمل ذلك التركيب الكيماوى - خواص المنتج من درجة الحموضة والملوحة والشكل العام إلخ - عمليات الحفظ المتبعة من بسترة ومواد مضافة يصرح بها وسكر وملح إلخ - عمليات التعبئة وأسلوب التعبئة - التداول والتخزين - فترة الصلاحية والاستخدام وكيفية الاستخدام - معلومات عن مستهلكى المنتج الغذائى (أطفال - شيوخ - مرضى - عادى) القوانين المنظمة والمواصفات القياسية للمنتج.

كما يقوم فريق العمل بوصف عمليات الإنتاج وذلك لكل خطوة من خطوات الإنتاج داخل الوحدة الإنتاجية وبطريقة مبسطة مع توضيح خطوات ما قبل الإنتاج، ثم اختبار صلاحية الرسم التوضيحي verify flow diagram ويجب تعديل هذا الرسم إذا لزم الأمر وتشمل نقاط اختبار الصلاحية ما يلي:

البرنامج الزمني للتنفيذ - مراجعة خطة الـ HACCP - مراجعة الأخطاء والانحرافات - الملاحظة والمراقبة لبيان مدى السيطرة - جمع العينات العشوائية وتحليلها - مراجعة الحدود الحرجة - مراجعة السجلات والتعديلات التي تمت على خطة الـ HACCP.

وتجدر الإشارة أن اختبار الصلاحية يجب أن يتم دوريا وبطريقة مفاجئة وفي الأوقات التي تتطلبها ظروف إنتاج معين.

ويجب أن يحتوي تقرير فريق العمل النقاط التالية:

- ١- أسس خطة العمل HACCP plan.
- ٢- وضع السجلات الخاصة بمراقبة نقاط التحكم الحرجة.
- ٣- عمليات المتابعة لنقاط ونتائج التحكم.
- ٤- الانحرافات والإجراءات التي تم وضعها للتصحيح.
- ٥- نتائج تحليل العينات والتعديلات التي تمت على الخطة.
- ٦- مستوى وتدريب القائمين بتنفيذ الخطة.

وتجدر الإشارة إلى النظر بعين الاعتبار والاهتمام بسجلات شكاوى المستهلكين عن المنتج الغذائي، والتي يجب أن تدرس بعناية تامة، لأنه من الممكن تحديد مصادر الأخطاء والمخاطر عن طريق هذه الشكاوى، كما يجب النظر الى هذه الشكاوى على أنها ذات أهمية وحيوية، وفي رأى أن شكاوى المستهلكين تعتبر خدمات فنية مجانية تكشف عن الكثير سواء كان

ذلك سلبيا أو إيجابيا، مما يعد من المحاور الرئيسية فى دراسة وتحليل أسباب الأخطاء والعمل على التحسين المستمر لجودة المنتجات الغذائية وتحقيق رغبات المستهلك.

وفى تطبيق نظام الـ HACCP يكون هناك نقاط تحكم أو مراقبة عادية تسمى Control point (CP) وهى نقاط أو مراحل أو خطوات فى عمليات الإنتاج يجب مراقبتها والتفتيش عليها من حين لآخر لضمان صلاحيتها، وفى حالة عدم وضع هذه النقاط تحت السيطرة فمن الممكن أن تؤدى إلى عدم مطابقة المنتج الغذائى لمواصفات الجودة، ولكنها لا تؤدى إلى أخطار ضارة بصحة المستهلك. ومن الأمثلة على ذلك لون المنتج - نسب المكونات أو العناصر الغذائية، وتسمى هذه النقاط بنقطة مراقبة الجودة Quality CP، كما أن هناك نقاط مراقبة أشد خطورة تسمى نقاط مراقبة حرجة Critical control point (CCP)، وفى حالة عدم السيطرة على هذه النقاط فإنها بالإضافة إلى كونها تؤثر على جودة المنتج فإنها تؤدى إلى مخاطر لصحة المستهلك، وهذا ما يتعلق بالسلامة والأمان الغذائى Food safety، وهنا نوعان من النقاط الحرجة: النقطة الأولى CCP₁ وهى تعنى نقاط احتمال نشوء الخطر على صحة المستهلك، ولكن يمكن القضاء عليه بطرق التحكم والسيطرة والمراجعة. والنقطة الثانية هى CCP₂ وهى تعنى نقاط احتمال نشوء الخطر بصحة المستهلك ولكن لا يمكن القضاء عليه نهائيا. ومن المصطلحات أيضا فى نظام الـ HACCP هو الحدود الحرجة Critical limits (CL) وهى تلك الوسائل والنظم أو الحدود التى توضح الفرق بين ما هو مقبول وما هو غير مقبول أو مرفوض. ويمكن تحديد هذه الحدود الحرجة بتحديد العوامل الحرجة المتعلقة بذلك مثل درجة الحرارة المستخدمة - الحمض - نسب المواد الغريبة إلخ . وإلى أى مستوى تؤثر هذه العوامل الحرجة فى تحديد مصادر الخطر أو تتحول إلى مصادر خطر.

وتتحدد مصادر المعلومات التي تساعد في وضع الحدود الحرجة فيما يلي:

١- التجارب والأبحاث العلمية في ذات المجال والنتائج المتحصل عليها سابقا مع الاستعانة بالمراجع العلمية.

٢- الخبرات المختلفة سواء من الموردين - مستشاري الوحدة الإنتاجية أو مستشاري الشركات الموردة للآلات والأجهزة الخاصة بالتصنيع والتحليل.

٣- القوانين المنظمة والمواصفات القياسية المحلية والدولية.

الإجراءات التصحيحية Corrective Actions عند تطبيق نظام الـ HACCP

تجدر الإشارة إلى أن أي انحراف أو خطأ في نقاط التحكم الحرجة يؤدي إلى حدوث أضرار أو احتمال حدوث ضرر للمستهلك، ولذا يجب وضع خطوات تصحيح مناسبة وبالسريعة المطلوبة لمنع حدوث المخاطر، ومن هذه الإجراءات أو التصرفات التصحيحية ما يلي:

- ١- يجب في حالة الضرورة وقف الإنتاج.
- ٢- منع خروج المنتجات المشكوك فيها مع بحث الأمر.
- ٣- تحديد السبب الرئيسي للخطأ بكل دقة وتفصيل مع إجراء التعديل اللازم لمنع حدوث انحراف آخر.
- ٤- فحص المنتجات التي تم منعها من البيع.
- ٥- كتابة وتسجيل الخطأ تفصيليا وكذا الوسائل التي اتخذت للتصحيح.
- ٦- في حالة الضرورة تعديل الـ HACCP plan وتطويرها وتحسينها.

٧- سرعة التصرف وحل المشكلة حتى يسير الإنتاج.

٨- دراسة السجلات أو الحوادث أو الأخطاء أو المشاكل السابقة واستخلاص النتائج والقرارات التي تمنع تكرار حدوث الخطر.

ومن الضروري أن تكون مسئولية اتخاذ القرار واضحة وصريحة وتصدر من شخص له من السلطة وعلى قدر كبير من المسئولية وعلى علم واضح بالمشاكل وله دراية بنظم وأساليب نقاط التحكم الحرجة وطرق السيطرة عليها ويتسم بسرعة وقوة التصرف.

السجلات HACCP Records

يجب عمل سجلات تكون بمثابة الوسيلة الفعالة والمضمونة لمتابعة الإنتاج، ولكي تسهم في تحديد متى وأين حدث الخطأ وما هي آخر الإجراءات التي اتخذت ومدى صحتها، وهل نظام الـ HACCP يعمل بكفاءة أم لا؟ وهذه السجلات تعتبر جزءاً من سجلات نظام الجودة ISO في الشركة، ولكي تؤدي هذه السجلات دورها بكفاءة يجب أن تحتوي على كل المعلومات التي تساعد على القيام بما هو ضروري مثل:

١- كتابة الانحرافات التي حدثت وماذا تم لتصحيحها أثناء عمليات الإنتاج.

٢- التسجيل بنظام متفق عليه مثل الرقم الكودي.

٣- كتابة اقتراحات الجهات المسئولة والقرارات النهائية التي تم اتخاذها وطريقة تعديل الخطأ.

وتتكون السجلات من سجلات خاصة بـ CCP وسجلات متعلقة بوضع وتحديد الحدود الحرجة وسجلات متعلقة بالانحرافات ووسائل التصحيح.

أنواع السجلات في نظام الـ HACCP

١- سجلات خاصة بالحدود الحرجة Critical limits

ويوضح بها الحدود العليا والدنيا الخاصة بالقياسات التي تتم أثناء مراحل الإنتاج وكذا الخطوات الواجب اتخاذها في حالة تجاوز القياسات لأي من الحدود.

٢- سجلات نقط السيطرة الحرجة CCP records

وهذه يتم فيها تسجيل النقاط الحرجة وتحديد الأخطار وطرق ووسائل منع حدوثها أو تكرار الخطر وذلك سواء من المواد الخام الإضافات الكيماويات التعبئة والتخزين إلخ.

٣- سجلات خاصة بالانحرافات Deviations records

ويتم تسجيل أى انحراف أو تجاوز عن الحدود المطلوبة وكذلك أسباب عدم البقاء في الحدود المسموح بها وكيفية تصحيح الانحراف وسببه.

٤- سجلات خاصة بالمراجعة Review records

وفى هذا السجل يتم تسجيل مراجعة اليوم بالكامل وملخص عملية الإنتاج والانحرافات ومستوى هذه الانحرافات، هل هي طبيعية؟ وهل هي تحت السيطرة أم لا ؟ مع تحديد الاتجاه العام للمقياس ونقط السيطرة.

٥- سجلات خاصة بالخطة HACCP plan records

يتم فيها توضيح خطة نظم الـ HACCP شاملا أسماء فريق العمل ومسئولية كل فرد منهم ووصف النظام والهدف منه، مع رسم بياني لكل عملية إنتاج موضحا عليه مواقع CCP وطرق التحكم والسيطرة والتعليمات الخاصة بالعمال أثناء مرحلة الإنتاج وطرق الاختبار.

التحقق من تطبيق النظام Verification of HACCP system

يجب اختبار التحقق من تطبيق النظام المتبع وإثبات أن الجودة المطلوبة متوفرة وأنه قد تمت عملية الإنتاج باتباع تعليمات نظام HACCP system ومن هذه الاختبارات ما يلي:

١- اختبار صلاحية سير النظام.

- ٢- اختبار صلاحية قواعد التعامل مع CCP المتفق عليها.
- ٣- اختبار صلاحية التعامل مع نقاط الانحراف والحدود الحرجة.
- ٤- اختبار صلاحية وسائل التصحيح المستخدمة في حالة حدوث أخطاء.
- ٥- اختبار مطابقة المواد الخام للمواصفات.
- ٦- اختبارات معايرة أجهزة التحليل والقياس.
- ٧- اختبارات معاينة خطوط الإنتاج.
- ٨- كتابة التقارير اللازمة في هذا الصدد.
- ٩- إجراء اختبار الصلاحية مرة واحدة سنوياً على الأقل.

أهمية كيمياء تحليل الأغذية

- ١- يعتبر كيمياء تحليل الأغذية جزءاً من برامج توكيد الجودة في تصنيع المنتجات الغذائية بدءاً من المادة الخام مروراً بخطوط الإنتاج والتصنيع وحتى المنتج النهائي.
- ٢- تقوم كيمياء تحليل الأغذية بدور مهم في تطوير المنتجات الغذائية الجديدة من حيث تقييم المعاملات التكنولوجية في تصنيع المنتجات الغذائية.
- ٣- تعمل كيمياء تحليل الأغذية على كشف مصادر وأسباب مشاكل التصنيع الغذائي والعمل على وضع الحلول المناسبة لهذه المشاكل ومعالجتها.
- ٤- يهتم التحليل الغذائي بالتعرف على التركيب الكيميائي ونسب المكونات والعناصر الغذائية في المنتجات.
- ٥- دراسة الخصائص المختلفة للمادة الغذائية وعلاقة ذلك بمعايير الجودة Quality attributes.
- ٦- تقدير وتحديد القيمة الغذائية والمعلومات الغذائية والفنية للمنتج.

- ٧- تقدير مدى مطابقة المنتج الغذائي للمواصفات القياسية.
- ٨- تحديد مدى صلاحية الغذاء للاستهلاك.
- ٩- تحديد درجة السلامة الغذائية.
- ١٠- دراسة وتحليل مانعات التغذية Antinutritional factors فى الأغذية.
- ١١- دراسة التركيب الدقيق للمنتج الغذائي Food microstructure بالطرق الحديثة وتحديد العلاقة بين تركيب الغذاء والتركيب الكيماوى ومدى تأثير ذلك على الجودة.
- ١٢- كشف وتحليل السلول فى الأغذية سواء بالمبيدات الحشرية المختلفة ونسبها وكذا المواد المضافة، وهل هى فى الحدود المسموح بها والأمنة أم لا ؟.
- ١٣- كشف حالات غش الأغذية وتحديد نوعيتها ونسبة الغش فى المنتج.
- ١٤- تحديد درجة ثبات الأغذية أثناء التخزين Food storage stability لاختيار طريقة الحفظ المناسبة.
- ١٥- دراسة تأثير المعاملات التكنولوجية وظروف التخزين على خواص الجودة فى المنتجات الغذائية.
- ١٦- تفسير وتعليل التغيرات التى تحدث للأغذية ومنتجاتها سواء قبل التصنيع أو أثناءه أو بعده.

تحليل التركيب الكيماوى للأغذية Proximate chemical composition of foods

تتكون أى مادة غذائية من رطوبة moisture ومادة جافة drymatter تحتوى على المواد الصلبة Total solids سواء تلك القابلة للذوبان فى الماء أو غير قابلة للذوبان فيه وتشمل المادة الجافة كل من البروتينات Proteins - الدهون Fats - الكربوهيدرات Carbohydrates - المعادن والأملاح Minerals - الفيتامينات Vitamins - الألياف

Fibers - الإنزيمات Enzymes - الهرمونات Hormones - المواد السامة Toxic substances وتشكل هذه المواد الصلبة مع الرطوبة تركيباً إجمالياً مقداره ١٠٠% وتتباين نسب الرطوبة إلى المادة الصلبة، بل ونسب كل من مكونات المواد الصلبة من مادة غذائية إلى أخرى، وتوجد طرق متعددة ومتخصصة لتحليل وتقدير هذه المكونات على حدة، ويعبر عن هذه المكونات بعدة أساليب، فقد يعبر عن تركيز أى مكون على أساس الوزن الرطب Wet base أخذاً فى الاعتبار نسبة الرطوبة فى المادة الغذائية المراد تحليلها، أو يعبر عنها على أساس الوزن الجاف Dry base وهذا أفضل كذلك، فإنه يعبر عن تركيز المكون كنسبة مئوية بالوزن أو الحجم أى جرام / ١٠٠ جرام عينة أو جرام / ١٠٠ مل (سم^٣) عينة إذا كانت سائلة أو محلولاً، وفى حالة المكونات التى توجد بكميات ضئيلة فيتم التعبير عنها بالمليجرام (١٠^{-٣}) أو الميكروجرام (١٠^{-٦} من الجرام) أو النانوجرام (١٠^{-٩} من الجرام) أو البيكوجرام (١٠^{-١٢} من الجرام) وذلك كما فى حالة تقدير الفيتامينات ومتبقيات المبيدات والمواد الكيماوية الملوثة للمادة الغذائية وكذلك العناصر المعدنية والسموم الفطرية، وقد يتم التعبير عن بعض المكونات كجزء فى المليون (PPM) Part permillion وفى حالة الأحماض الأمينية يتم التعبير عنها على أساس جم / ١٠٠ جرام عينة أو حجم / ١٦ جرام نيتروجين أو جرام / ١٠٠ جم بروتين.

والجدول رقم (٢، ٣) يوضح التركيب الكيماوى لبعض الأغذية الرئيسية معبرا عنها جرام / ١٠٠ جرام عينة.

جدول رقم (٧): التركيب الكيماوي في بعض الأغذية الشائعة الحيوانية

	Moist- ure	Prot- eins	Lipids	Carbo- hydra- tes	Mine- rals	Calo- ries
Meats, medium fat						
- beef, mutton	60	17	20	0.5	1.3	250
- pork	55	16	25	0.5	1.2	290
Meats, lean						
- horse	75	21	2	1.0	1.0	110
- fillet of beef	67	20	10	0.7	1.3	180
- chicken	70	21	8		1.4	150
Hens eggs	74	13	12	0.6	0.9	160
Fish, freshwater (carp)	78	18	2		1.4	100
Fish, marine, lean (cod)	80	17	2		1.6	90
Fish, marine, fatty (tuna)	60	26	13		16	220
Oysters	80	10	2	6.0		80
Offal						
-	70	20	4	3.0	1.7	120
-	78	10	9	2.0	1.5	130
Cooked meats						
- black pudding	30	28	41			480
- cooked ham	48	22	22			300
- salami	30	24	35			400
	87	4	4	4.8	0.8	68
Cheese						
- Camembert	55	20	23	1.0	0.9	310
- Gruyere	34	30	30	1.5	2.6	390

المصدر: ALAIS and LINDEN (1991)

جدول رقم (٣): التركيب الكيماوي في بعض الأغذية النباتية الشائعة

	Water	Proteins	Lipids	Carbo-hydrates (soluble)	Cellulose (fibres)	Minerals	Calories
Fresh vegetables							
- lettuce	94	1.2	0.2	3	0.6	0.75	18
- tomato	93	1.0	0.3	4	0.6	0.60	22
- green beans	89	2.4	0.2	7	1.4	0.50	40
- peas	74	6.0	0.4	16	2.2	0.50	90
Dried vegetables							
- haricot beans	12	19.0	1.5	60	4.0	3.0	330
- soya beans	8	35.0	18.0	30	5.0	4.9	420
Cereal products							
- soft wheat	14	11.5	1.5	68	2.0	1.75	330
- flour (75% bran sifted)	12	9.5	1.2	75		0.60	350
- polished rice	12	7.5	1.7	77	0.2		350
- pasta, uncooked	8	13.0	1.4	76	0.4		375
- pasta, cooked	61	5.0	0.6	32	0.2		150
- white bread	35	7.0	0.8	55	0.3	2.3	255
Fresh fruits							
- cherry	80	1.2	0.5	17	0.3		77
- orange	87	1.0	0.2	9	0.8		44
- banana	75	1.4	0.5	20			90
- chestnut	52	4.0	2.6	40	2.0		200
Dried fruits							
- fig	27	4.0	1.0	62	3.5		275
- walnut	4	15.0	60.0	15			660
Fruit jam	30	0.5	0.1	70		0.2	280
Honey	20	0.5	0.2	76		0.3	300

المصدر: ALAIS and LINDEN (1991)

ويجب على القائم بعملية التحليل عند تسجيل النتائج تحديد الأساس الذى تم عليه حساب هذه النتائج وذكر الطرق التى استخدمها فى عمليات التحليل.

وجدير الذكر فإن اختيار الطرق المستخدمة فى تحليل الأغذية يعتمد على عدة عوامل يجب أخذها فى الاعتبار وتتلخص فيما يلى:

١- درجة الإتقان Precision

وهى تعنى مدى القدرة على إعطاء النتائج بأقل قدر من الخطأ أو الانحراف فى البيانات، التى يتحصل عليها الباحث أو مجموعة الباحثين عند استخدام نفس الطريقة أو الجهاز داخل المعمل الواحد وهو ما يعرف بدرجة الثقة فى نتائج التحليل المتحصل عليها.

٢- Reproducibility

وهى تعنى إمكانية إعطاء نفس النتائج إذا أجريت بواسطة مجموعة باحثين أو معامل مختلفة باستخدام نفس الطريقة.

٣- الدقة Accuracy

وهى مدى مقدرة الطريقة المستخدمة على تحليل وتقدير المكونات المراد تقديرها، ومدى التطابق بين متوسط نتائج المكون المقدرة فى العينة الغذائية والقيمة الفعلية لهذا المكون فى نفس العينة المراد تحليلها.

٤- بساطة الإجراء Simplicity of operation

وهى تعنى سهولة إجراء التقدير وبساطته بالنسبة لأى باحث أو قائم بالتحليل.

٥- السرعة Speed

هى تعنى الفترة الزمنية التى تستغرقها الطريقة لإجراء التقدير أو التحليل المطلوب، ويفضل الطرق التى تستلزم زمن أقل حتى يمكن تحليل أكبر قدر ممكن من العينات وهذا يفيد فى التحليل الروتينى.

٦- الحساسية Sensitivity

ويقصد بها مقدرة الطريقة المستخدمة في التحليل على كشف وتقدير المكونات خاصة عند وجودها بأقل مستوى أو تركيز في العينة، كما هو الحال عند تقدير الفيتامينات أو الأنزيمات أو العناصر المعدنية أو المبيدات الحشرية والمواد الكيماوية والملوثات.

٧- التخصيص Specificity

ويقصد بها مدى مقدرة الطريقة على كشف وتقدير عناصر ومكونات محددة، بحيث تكون الطريقة المستخدمة تختص بتحليل وتقدير مكون أو عنصر معين في العينة.

٨- الأمان Safety

وهو يقصد أن استخدام طريقة ما في تحليل العينات لا يسبب أي ضرر للقائم بعملية التحليل عند إجراء خطوات الطريقة المراد اتباعها سواء من الجهاز أو من المحاليل والكيماويات المستخدمة.

٩- الاعتمادية أو الرسمية Official approval

ويقصد به أن الطريقة المستخدمة في تحليل المكون أو العنصر المراد تقديره أو كشفه تكون طريقة رسمية معترف بها من الهيئات والمنظمات العلمية في مجال التحليل، مثل هيئة المواصفات الدولية International Organization for standardization (ISO) أو الجمعية الكيميائية للتحليل Association of Official Analytical Chemists (AOAC) ومعهد المواصفات البريطانية British Standards Institute (BSI).

١٠- الاقتصاد Economy

يجب أن تكون الطريقة أو الجهاز المراد استخدامه في تحليل العينات تتوفر فيه الاشتراطات السابق ذكرها، وفي نفس الوقت يكون منخفض التكاليف حتى لا يؤدي إلى ارتفاع تكاليف التحليل المطلوب.

وعلى ذلك يجب عند اختيار طريقة معينة لتحليل أى مكون أو عنصر غذائى الأخذ بعين الاعتبار جميع العوامل السابق توضيحها مجتمعة، ويجب أن تكون جميع الأدوات الزجاجية والجواهر الكاشفة المستخدمة على درجة عالية من الدقة والنقاوة حتى يمكن الحصول على نتائج تتمتع بالثقة.

وهناك عدد من الاحتياطات والاعتبارات العامة الواجب مراعاتها عند إجراء أى تحليل للمكونات والعناصر المطلوب تقديرها أو كشفها، وذلك لتلافى مصادر الأخطاء فى التقدير المتحصل عليه، وتتلخص هذه الاعتبارات فيما يلى:

- ١- يجب استخدام أدوات التحليل مثل الماصات والسحاحات والدوارق المخروطية أو المعيارية والكاسات وغير ذلك، بالإضافة إلى الأجهزة المستخدمة فى التحليل أن تكون على درجة عالية من الجودة والدقة المطلوبة.
- ٢- يجب أن يكون تتداول وتنظيف الأدوات والأجهزة المستخدمة بطريقة سليمة وأمنة، مما يمنع التلوث والتداخل فى التفاعلات والتقديرات المزمع إجراؤها.
- ٣- إجراء تجربة بلانك Blank فى كل تقدير أو تحليل وذلك بهدف:
 - ١- التأكد من عدم حدوث تداخل فى النتائج المتحصل عليها.
 - ٢- إزالة أى من مصادر الأخطاء فى التقدير.
 - ٣- التأكد من نقاوة المحاليل والجواهر الكاشفة.
 - ٤- التأكد من مدى ضبط الأجهزة والأدوات المستخدمة.

ويقصد بالتجربة البلانك أنها تلك التجربة التى تجرى بنفس المحاليل والأدوات والأجهزة وتحت نفس الظروف، مع استبعاد وضع العينة كأحد عوامل إتمام التفاعل، ويجب استبعاد قيمة البلانك من قيمة التجربة الأساسية فى حالة وجود العينة، كما فى حالة تقدير البروتين بطريقة كلداهل باستخدام حمض البوريك، وتجدر الإشارة أنه فى بعض التجارب المعملية وفى التحليلات الكمية المرجعية فإن تجربة البلانك هنا تجرى بهدف حساب الكمية

الكلية المستهلكة من الجوهر الكشاف، بحيث إذا طرح قيمة الزيادة من الجوهر الكشاف في وجود العينة المراد تحليلها من قيمة البلانك، ينتج الكمية المستهلكة من الجوهر الكشاف في التفاعل مع المكون المراد تقديره في العينة، وذلك كما في حالة تقدير الرطوبة مثلا بالطرق الكيماوية بطريقة كارل فيشر Karl Feisher. وبالتالي يمكن القول إنه في مثل تجارب البلانك في هذه الحالة فإن تجربة البلانك تجرى بهدف إزالة مصادر الأخطاء والتأكد من نقاوة المحاليل المستخدمة، وفي نفس الوقت تقدير الكمية الكلية من الجوهر الكشاف المستخدم في التحليل.

وفي المعاملات التكنولوجية للأغذية ومنتجاتها فإنه عند دراسة تأثير عنصر أو مكون معين أو مادة مضافة مثلا، فإنه يجرى عمل ما يسمى بالتجربة المقارنة أو العينة المقارنة Control sample، وهي تعنى عمل عينة من المنتج المطلوب دراسته وبدون إضافات للعنصر أو المكون المراد التعرف على تأثيره على هذا المنتج، وتستخدم هذه العينة مع باقى العينات الأخرى تحت الدراسة والتي أضيف إليها العنصر أو المكون بالنسب المختلفة، ويجرى تحليل العينة المقارنة والعينات الأخرى تحت الدراسة لاستنتاج الفروق بينها.

٤- يجب عمل تكرارات للتقديرات المطلوب إجراؤها لتلافى مصادر الأخطاء والاختلافات في العينة المأخوذة للتحليل، وللاستفادة من هذه التكرارات عند إجراء التحليل الإحصائى للنتائج المتحصل عليها.

٥- يجب قياس كفاءة الطريقة أو الجهاز المطلوب استخدامه لإجراء التقدير وهذا ما يسمى بالمعايرة Standarization لضبط عمليات وخطوات الإجراء قبل تنفيذ التحليل المطلوب.

٦- يجب أن يكون هناك مرجعية قياسية لنتائج التحليل المتحصل عليها سواء بتحليل مواد غذائية قياسية (تعتبر كمرجع للمقارنة مع النتائج المتحصل عليها)، أو استخدام مواد قياسية تضاهى نتائجها تلك النتائج المتحصل عليها من إجراء الطريقة المتبعة في التحليل، كما يمكن الرجوع إلى جداول مرجعية قياسية متى تم إعدادها تحت نفس الظروف الخاصة بالتقدير المطلوب.

عرض النتائج

يجب عرض نتائج التحليل بصورة واضحة ومصممة في جداول أو أشكال يسهل معه الاطلاع عليها واستنتاج الصورة العامة لتحليل العينة المطلوبة، وبما يسهل استخراج اتجاهات واضحة في التحليل نتيجة التغير في التركيب الكيماوى أو الصفات الطبيعية أو نتيجة تأثير المعاملات التكنولوجية، ويجب عمل تكرارات للتحليل المطلوب في العينات بما يسهل إجراء التحليل الإحصائى لهذه النتائج، ويجب أن يتراوح عدد التكرارات بين ٣ - ٦ تكرارات، كما يجب مراعاة الدقة في وضع العنوان المناسب سواء للجدول أو الأشكال البيانية بحيث أن يكون العنوان معبرا عن كل ما يحتويه الجدول أو الشكل البيانى.

أخذ العينات الغذائية Sampling:

تعتبر عملية أخذ العينات الغذائية Sampling المراد تحليلها من أهم عمليات وخطوات التحليل، ويجب على القائم بها مراعاتها بكل دقة وعناية بحيث يؤخذ العينة بطريقة صحيحة وسليمة وتكون ممثلة للمنتج الغذائى موضع الاختبار، وتجدر الإشارة إلى أن المنتجات الغذائية تتباين فى تركيبها بسبب تأثير عوامل عديدة تبعا للصنف والظروف البيئية والعمليات الزراعية والتخزينية والنقل والتداول. وينقسم عدم التجانس Heterogeneity فى الأغذية إلى عدم التجانس الماكرو Macro heterogeneity وهذا يطلق على الاختلاف الموجود بين وحدات الغذاء الكلى Lot، bulk، وعدم التجانس الميكرو Micro heterogeneity ومعناه الاختلاف داخل الأجزاء المختلفة للوحدات.

وجدير بالذكر فإن المكونات أو العناصر الغذائية تتوزع بطريقة غير متماثلة داخل الوحدة الغذائية، فيختلف تركيز عنصر ما فى الطبقات الخارجية أو القشرة عن الاندوسيرم أو على جانبى الوحدة الغذائية، ويؤدى هذا التوزيع غير المتماثل إلى الحصول على نتائج متباينة.

ولا بد من توافر شروط أساسية عند أخذ عينة ممثلة للغذاء Representative Sample وهى:

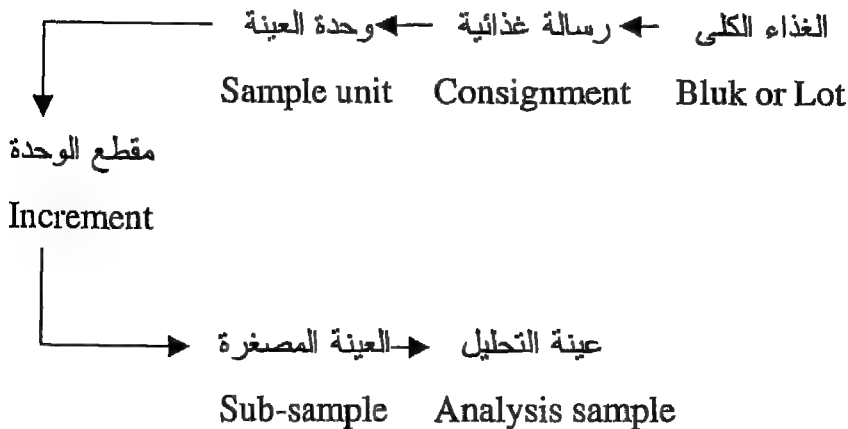
١- أن تكون العينة ممثلة بطريقة عشوائية Random ليس فيها أى درجة من التحيز أو ميل معين لأى من الاتجاهات فى تحديد موضع معين أو أسلوب محدد.

٢- أخذ كمية تكفى لعمليات التحليل المطلوبة وتزيد.

٣- الحيلولة دون حدوث أى تغير فى تركيب أو خواص أو صفات العينة المسحوبة من لحظة سحب العينة حتى انتهاء تحليلها، حتى تكون نتائج التحليل معبرة عن الواقع وذات درجة كبيرة من الثقة والدقة مع انعدام درجة أو نسبة الخطأ فى النتائج المتحصل عليها.

والعينات الغذائية المراد سحبها إما تكون عينات لمنتجات غذائية طازجة، أو خام أو تكون عينات لمنتجات نصف مصنعة تؤخذ بهدف الحكم على كفاءة عمليات الإنتاج ومراحلها، أو تكون عينات لمنتجات غذائية مصنعة بعد انتهاء عمليات الإنتاج، أو عينات لمنتجات مستوردة أو مصدرة لتحليلها بقصد الرقابة. ويراد بطريقة سحب العينة تحديد تتابع خطوات أو مراحل معينة لأخذ عينة ممثلة للمنتج تمثيلاً واقعياً، كما يعبر عن الرسائل الغذائية بالأجزاء المتماثلة من المادة الغذائية الكلية، تسحب بطريقة عشوائية، كذلك فإن وحدة العينة هي الحد الأدنى التي يجب أخذها من الغذاء موضع الاختبار، ويطلق على كمية المادة الغذائية التي يتم أخذها من وحدة العينة بمقطع وحدة العينة.

وعلى ذلك فإن خطوات سحب العينة تتلخص في التسلسل الآتي:



عوامل تحديد اختيار طريقة سحب العينات الغذائية

١- الغرض من الفحص

- هل تفحص العينة لبيان مدى القبول أو الرفض.
- هل تفحص العينة لتحديد وتقييم الجودة.
- هل تفحص العينة لتحديد درجة التجانس.

٢- طبيعة المادة الغذائية

الشكل الحجم إمكانية التقسيم إلى وحدات مصغرة تجانس أو عدم تجانس المادة الغذائية المعاملات التكنولوجية التي أجريت على العينة.

٣- طبيعة الاختبار أو طريقة أخذ العينة

- هل يؤثر لكل صفات وخواص العينة.
- الوقت اللازم لسحب العينة.
- التكلفة الفعلية.

النظام اليدوي لسحب العينات Manual Sampling

فى هذا النظام يتم سحب العينات بطريقة يدوية، بالنسبة للمواد المتجانسة ظاهريا كالسوائل ذات الوجه الواحد أو المساحيق جيدة الخلط فإنه يجب خلطها جيدا قبيل عملية سحب العينة، ويمكن إجراء عملية الخلط عن طريق تكرار صب العينة عدة مرات من إناء إلى آخر.

وبالنسبة للمساحيق والحبوب فإنه يمكن إجراء عملية المزج باستخدام مقسم العينات، حيث يتم وضع عينة الحبوب فى القادوس Hopper الموجود أعلى المقسم ثم يسمح للعينة بالنزول إلى جوانب مخروط يقع مباشرة أسفل مركز الفتحة، وتوجد حول قاعدة المخروط ثلاث فتحات، وتسقط الحبوب على جوانب المخروط فيتم تقسيمها وتتجمع فى النهاية فى اتجاهين رئيسيين يصب كل منهما فى أنية تجمع العينات.

وعامة فإن عملية سحب العينات بالنظام اليدوي تتطلب استخدام أدوات معينة يطلق عليها أدوات أخذ العينة Sampling Probes والتي يوضح بعضها فى الشكل رقم (١)، وهى أدوات رسمية ذات أشكال وأبعاد قياسية ثابتة وأهمها:

١ السارق Thief

السارق عبارة عن أنبوبة عادية أو تلسكوبية يتراوح طولها بين ٦١، ٩١ سم وقطرها ٤،٤ سم، ويمكن مد الأنبوبة وهي مزودة بقاع كاذب يمكن فتحه وإغلاقه بحيث يسمح بالحصول على عينات من ارتفاعات مختلفة داخل عبوات كالبراميل، ويستخدم السارق في سحب العينات السائلة.

ب- المحاول Trier

للمحاول أشكال مختلفة فقد يشبه الجاروف المزود بمقبض أو أن يكون على شكل قلم (يسمى قلم أخذ العينات)، أو أن يكون مقسما لمنع سقوط العينة، ويستخدم المحاول في سحب الغلال والمساحيق الجافة.

ج أنبوبة سحب العينات Sampling Tube

وهذه الأنبوبة إما أن تكون بسيطة أو مركبة، وتتكون الأخيرة من نصفى أسطوانة متداخلين، ويمكن فتح الأنبوبة وغلقها عن طرق مقبض. حيث توضع الأنبوبة داخل الغطاء الكلى وهي مغلقة، ثم يدار المقبض فتفتح الأنبوبة وتملأ بالعينة ثم تغلق وتُسحب، وتستخدم أنبوبة أخذ العينات في سحب الحبوب والبقوليات، وعادة يكون طول هذه الأنبوبة ٩١ سم بقطر ٣،٢ سم.

د بريمة أخذ العينات Sampling Screw

يتم استخدام هذه البريمة في سحب عينات البذور الزيتية مثل بذور القطن وبذور فول الصويا، وتوجد بريمة خاصة لكل نوع من أنواع البذور حيث يختلف حجم ثقب البريمة تبعا لحجم البذور.

هـ- سكين أخذ العينات Sampling Knife

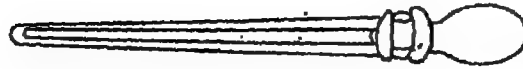
يستخدم هذا السكين في أخذ عينات الأغذية المجمدة أو الجبن الجاف أو الأغذية نصف الصلبة، والسكين مصنع من الصلب غير القابل للصدأ.



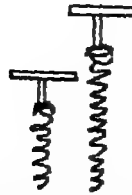
الشارق Thief



المخارل Trier



أنبوبة سحب العينات Sampling Tube



بريمة أخذ العينات Sampling Screw



الفاطع Cursor

شكل (١) : بعض أدوات أخذ العينة Sampling Probes

و آلة الحفر Drill

آلة الحفر عبارة عن مخروط من الصلب له نهايات مسننة، وتستخدم هذه الآلة في أخذ عينات الأغذية المجمدة أو الجبن الجاف، حيث توضع آلة الحفر على سطح الغذاء المراد أخذ عينة منه وتدار البريمة فتحصل على مخروط من المادة الغذائية، وهناك طرق حديثة لأخذ العينات الصلبة بصورة مستمرة وذلك عن طريق وضع آلة الحفر في خط الإنتاج بحيث يتم تجميع العينة المركبة باستمرار.

وتجدر الإشارة إلى إمكانية استخدام المنشار الكهربى لأخذ عينات الأغذية المجمدة.

يمكن سحب العينات عن طريق استخدام نظام ميكانيكى وبطريقة مستمرة، وتوجد ثلاث طرق رئيسية لذلك:

أ- المجزئ الأخدودى Riffle Cutter.

ب- صاحب العينة الدائرى Circular (Vezin) Sampler.

ج- صاحب الخط المستقيم Straight Line Sampler.

بصفة عامة فإن عدد الوحدات units (n) التى يتم اختيارها من أى غذاء كلى (N) يمكن الحصول عليها بالمعادلة:

$$N \sqrt{n} = C$$

حيث:

C معامل يمثل درجة الدقة المرغوبة فى العينة، وتختلف قيمتها مع درجة عدم تجانس N.

وفى الواقع فإن حجم العينة يختلف تبعا للعلاقة بين n ودقة التحليل Precision والخطأ المسموح به. وفى عملية السحب العشوائى البسيط التى يتم فيها سحب الوحدات n من الغذاء الكلى N بحيث تكون فرصة سحب كل وحدة من وحدات n متكافئة مع فرص سحب وحدات n الأخرى، ويرتبط العدد n بدرجة الاختلاف الموجود فى الناتج مقاسا بالحيود القياسى Standard Deviation (S) ودرجة الدقة Precision المطلوبة.

ويستوقف حجم العينة على مدى تباين الإنتاج وعلى الدقة المطلوبة فى النتائج، ومن الناحية العملية يجب الأخذ فى الاعتبار حجم التشغيل الذى سيتم فحصه، وبالطبع فى حالة كبر حجم التشغيل كما هو العادة فى الإنتاج الصناعى فإن العاملين الأولين (التباين والدقة) هما اللذان يحددان حجم العينة، ويحتاج تحديد حجم العينة لكل منتج إلى وجود بيانات تجرى على إنتاج المصنع لمعرفة مدى تباين الإنتاج، وبفحص بعض البيانات المحددة التى أمكن توفيرها اتضح أن حجم عينة تكون ممثلة للإنتاج وكافية لإجراء الاختبارات اللازمة لتطبيق المواصفات يمكن أخذها طبقا للجدول الآتى:

عدد العلب المختارة	عدد العبوات (الكرتونات) التي تفتح	عدد العلب في التشغيلة
٦	٣	إلى ٢٠٠
٨	٤	من ٢٠١ إلى ٣٠٠
١٠	٥	من ٣٠١ إلى ٥٠٠
١٢	٦	من ٥٠١ إلى ٨٠٠
١٤	٧	من ٨٠١ إلى ١٣٠٠
١٦	٨	من ١٣٠١ إلى ٣٢٠٠
٢٠	١٠	أكثر من ٣٢٠١

طريقة أخذ العينات من التشغيل

نختار العبوات من التشغيلية بطريقة عشوائية منتظمة ويمكن الاستعانة بجداول الأرقام العشوائية لهذا الغرض، وإذا لم تكن هذه موجودة يمكن اتباع الطريقة التالية:

- يتم ترقيم العبوات (الكرتونات) بأرقام مسلسلّة ١، ٢، ٣، ٤، ٥، ٦، ٧، ٨، ٩، ١٠، ١١، ١٢، ١٣، ١٤، ١٥، ١٦، ١٧، ١٨، ١٩، ٢٠، ٢١، ٢٢، ٢٣، ٢٤، ٢٥، ٢٦، ٢٧، ٢٨، ٢٩، ٣٠، ٣١، ٣٢، ٣٣، ٣٤، ٣٥، ٣٦، ٣٧، ٣٨، ٣٩، ٤٠، ٤١، ٤٢، ٤٣، ٤٤، ٤٥، ٤٦، ٤٧، ٤٨، ٤٩، ٥٠، ٥١، ٥٢، ٥٣، ٥٤، ٥٥، ٥٦، ٥٧، ٥٨، ٥٩، ٦٠، ٦١، ٦٢، ٦٣، ٦٤، ٦٥، ٦٦، ٦٧، ٦٨، ٦٩، ٧٠، ٧١، ٧٢، ٧٣، ٧٤، ٧٥، ٧٦، ٧٧، ٧٨، ٧٩، ٨٠، ٨١، ٨٢، ٨٣، ٨٤، ٨٥، ٨٦، ٨٧، ٨٨، ٨٩، ٩٠، ٩١، ٩٢، ٩٣، ٩٤، ٩٥، ٩٦، ٩٧، ٩٨، ٩٩، ١٠٠، ١٠١، ١٠٢، ١٠٣، ١٠٤، ١٠٥، ١٠٦، ١٠٧، ١٠٨، ١٠٩، ١١٠، ١١١، ١١٢، ١١٣، ١١٤، ١١٥، ١١٦، ١١٧، ١١٨، ١١٩، ١٢٠، ١٢١، ١٢٢، ١٢٣، ١٢٤، ١٢٥، ١٢٦، ١٢٧، ١٢٨، ١٢٩، ١٣٠، ١٣١، ١٣٢، ١٣٣، ١٣٤، ١٣٥، ١٣٦، ١٣٧، ١٣٨، ١٣٩، ١٤٠، ١٤١، ١٤٢، ١٤٣، ١٤٤، ١٤٥، ١٤٦، ١٤٧، ١٤٨، ١٤٩، ١٥٠، ١٥١، ١٥٢، ١٥٣، ١٥٤، ١٥٥، ١٥٦، ١٥٧، ١٥٨، ١٥٩، ١٦٠، ١٦١، ١٦٢، ١٦٣، ١٦٤، ١٦٥، ١٦٦، ١٦٧، ١٦٨، ١٦٩، ١٧٠، ١٧١، ١٧٢، ١٧٣، ١٧٤، ١٧٥، ١٧٦، ١٧٧، ١٧٨، ١٧٩، ١٨٠، ١٨١، ١٨٢، ١٨٣، ١٨٤، ١٨٥، ١٨٦، ١٨٧، ١٨٨، ١٨٩، ١٩٠، ١٩١، ١٩٢، ١٩٣، ١٩٤، ١٩٥، ١٩٦، ١٩٧، ١٩٨، ١٩٩، ٢٠٠، ٢٠١، ٢٠٢، ٢٠٣، ٢٠٤، ٢٠٥، ٢٠٦، ٢٠٧، ٢٠٨، ٢٠٩، ٢١٠، ٢١١، ٢١٢، ٢١٣، ٢١٤، ٢١٥، ٢١٦، ٢١٧، ٢١٨، ٢١٩، ٢٢٠، ٢٢١، ٢٢٢، ٢٢٣، ٢٢٤، ٢٢٥، ٢٢٦، ٢٢٧، ٢٢٨، ٢٢٩، ٢٣٠، ٢٣١، ٢٣٢، ٢٣٣، ٢٣٤، ٢٣٥، ٢٣٦، ٢٣٧، ٢٣٨، ٢٣٩، ٢٤٠، ٢٤١، ٢٤٢، ٢٤٣، ٢٤٤، ٢٤٥، ٢٤٦، ٢٤٧، ٢٤٨، ٢٤٩، ٢٥٠، ٢٥١، ٢٥٢، ٢٥٣، ٢٥٤، ٢٥٥، ٢٥٦، ٢٥٧، ٢٥٨، ٢٥٩، ٢٦٠، ٢٦١، ٢٦٢، ٢٦٣، ٢٦٤، ٢٦٥، ٢٦٦، ٢٦٧، ٢٦٨، ٢٦٩، ٢٧٠، ٢٧١، ٢٧٢، ٢٧٣، ٢٧٤، ٢٧٥، ٢٧٦، ٢٧٧، ٢٧٨، ٢٧٩، ٢٨٠، ٢٨١، ٢٨٢، ٢٨٣، ٢٨٤، ٢٨٥، ٢٨٦، ٢٨٧، ٢٨٨، ٢٨٩، ٢٩٠، ٢٩١، ٢٩٢، ٢٩٣، ٢٩٤، ٢٩٥، ٢٩٦، ٢٩٧، ٢٩٨، ٢٩٩، ٣٠٠، ٣٠١، ٣٠٢، ٣٠٣، ٣٠٤، ٣٠٥، ٣٠٦، ٣٠٧، ٣٠٨، ٣٠٩، ٣١٠، ٣١١، ٣١٢، ٣١٣، ٣١٤، ٣١٥، ٣١٦، ٣١٧، ٣١٨، ٣١٩، ٣٢٠، ٣٢١، ٣٢٢، ٣٢٣، ٣٢٤، ٣٢٥، ٣٢٦، ٣٢٧، ٣٢٨، ٣٢٩، ٣٣٠، ٣٣١، ٣٣٢، ٣٣٣، ٣٣٤، ٣٣٥، ٣٣٦، ٣٣٧، ٣٣٨، ٣٣٩، ٣٤٠، ٣٤١، ٣٤٢، ٣٤٣، ٣٤٤، ٣٤٥، ٣٤٦، ٣٤٧، ٣٤٨، ٣٤٩، ٣٥٠، ٣٥١، ٣٥٢، ٣٥٣، ٣٥٤، ٣٥٥، ٣٥٦، ٣٥٧، ٣٥٨، ٣٥٩، ٣٦٠، ٣٦١، ٣٦٢، ٣٦٣، ٣٦٤، ٣٦٥، ٣٦٦، ٣٦٧، ٣٦٨، ٣٦٩، ٣٧٠، ٣٧١، ٣٧٢، ٣٧٣، ٣٧٤، ٣٧٥، ٣٧٦، ٣٧٧، ٣٧٨، ٣٧٩، ٣٨٠، ٣٨١، ٣٨٢، ٣٨٣، ٣٨٤، ٣٨٥، ٣٨٦، ٣٨٧، ٣٨٨، ٣٨٩، ٣٩٠، ٣٩١، ٣٩٢، ٣٩٣، ٣٩٤، ٣٩٥، ٣٩٦، ٣٩٧، ٣٩٨، ٣٩٩، ٤٠٠، ٤٠١، ٤٠٢، ٤٠٣، ٤٠٤، ٤٠٥، ٤٠٦، ٤٠٧، ٤٠٨، ٤٠٩، ٤١٠، ٤١١، ٤١٢، ٤١٣، ٤١٤، ٤١٥، ٤١٦، ٤١٧، ٤١٨، ٤١٩، ٤٢٠، ٤٢١، ٤٢٢، ٤٢٣، ٤٢٤، ٤٢٥، ٤٢٦، ٤٢٧، ٤٢٨، ٤٢٩، ٤٣٠، ٤٣١، ٤٣٢، ٤٣٣، ٤٣٤، ٤٣٥، ٤٣٦، ٤٣٧، ٤٣٨، ٤٣٩، ٤٤٠، ٤٤١، ٤٤٢، ٤٤٣، ٤٤٤، ٤٤٥، ٤٤٦، ٤٤٧، ٤٤٨، ٤٤٩، ٤٥٠، ٤٥١، ٤٥٢، ٤٥٣، ٤٥٤، ٤٥٥، ٤٥٦، ٤٥٧، ٤٥٨، ٤٥٩، ٤٦٠، ٤٦١، ٤٦٢، ٤٦٣، ٤٦٤، ٤٦٥، ٤٦٦، ٤٦٧، ٤٦٨، ٤٦٩، ٤٧٠، ٤٧١، ٤٧٢، ٤٧٣، ٤٧٤، ٤٧٥، ٤٧٦، ٤٧٧، ٤٧٨، ٤٧٩، ٤٨٠، ٤٨١، ٤٨٢، ٤٨٣، ٤٨٤، ٤٨٥، ٤٨٦، ٤٨٧، ٤٨٨، ٤٨٩، ٤٩٠، ٤٩١، ٤٩٢، ٤٩٣، ٤٩٤، ٤٩٥، ٤٩٦، ٤٩٧، ٤٩٨، ٤٩٩، ٥٠٠، ٥٠١، ٥٠٢، ٥٠٣، ٥٠٤، ٥٠٥، ٥٠٦، ٥٠٧، ٥٠٨، ٥٠٩، ٥١٠، ٥١١، ٥١٢، ٥١٣، ٥١٤، ٥١٥، ٥١٦، ٥١٧، ٥١٨، ٥١٩، ٥٢٠، ٥٢١، ٥٢٢، ٥٢٣، ٥٢٤، ٥٢٥، ٥٢٦، ٥٢٧، ٥٢٨، ٥٢٩، ٥٣٠، ٥٣١، ٥٣٢، ٥٣٣، ٥٣٤، ٥٣٥، ٥٣٦، ٥٣٧

- نختار الكرتونة الأولى فى العينة التى ترتيبها ر فى القسم الأول وباقى الكرتونات تؤخذ بانتظام بعد ذلك وعلى مسافات منتظمة من الكرتونة الأولى المختارة.
- فمثلا تكون الكرتونات المختارة للعينة هى التى يكون ترتيبها فى التشغيل ر، ٢، ٣، ٤، وهكذا إلى أن يتم سحب جميع الكرتونات المحددة فى الجدول السابق فى العمود الثانى.

- مثال:

إذا كان لدينا ٥٠٠٠ كرتونة فى التشغيل فيلاحظ من الجدول أن (عدد الكرتونات التى تم اختيارها من هذه التشغيل هو ١٠ كرتونات) وسحب هذه الكرتونات يتبع الآتى:

$$\text{تحدد ر} = \frac{٥٠٠٠}{١٠} = ٥٠٠ \text{ كرتونة}$$

لذلك تكون الكرتونات التى ستسحب هى التى تأخذ الأرقام التالية:

٥٠٠، ١٠٠٠، ١٥٠٠، ٢٠٠٠، ٢٥٠٠، ٣٠٠٠، ٣٥٠٠، ٤٠٠٠، ٤٥٠٠٠ .

ثم يتم فتح الكرتونات ويؤخذ من كل كرتونة بطريقة عشوائية وبذلك يكون عدد العلب المأخوذة ٢٠ علبة. كما تؤخذ أيضا ٨ علب للفحص البكتريولوجى.

طريقة اختيار العلب من الكرتونات

يتم فتح كل كرتونة اختيرت فى العينة السابقة وتؤخذ من كل كرتونة عدد ٢ علبة بطريقة عشوائية وبذلك نحصل على عدد العلب المذكورة فى الجدول السابق فى العمود الثالث.

بالإضافة إلى العلب السابقة التى سيتم فحصها كيماويا نختار أيضا عدد ٨ علب بطريقة عشوائية من التشغيل لإجراء الفحص البكتريولوجى.

عدد الزجاجات التى يتم اختيارها فى عينة المشروبات الكحولية يكون حسب الجدول التالى:

عدد الزجاجات التى تختار فى العينة	عدد الزجاجات فى التشغيل
٩	إلى ١٢٠٠
١٢	من ١٢٠١ ٣٦٠٠
١٥	٣٦٠١ ١٠٨٠٠
٢١	أكثر من ١٠٨٠١

تختار الزجاجات المحددة فى الجدول السابق حسب الطريقة التالية:

أ - يتم ترقيم الكرتونات بأرقام سلسلة من ١، ٢ إلى ن حيث ن عدد الكرتونات فى العينة.

ب- يتم تقسيم الأرقام المسلسلة إلى أقسام متساوية بحيث يكون فى كل قسم عدد ر من الكرتونات ($r = n / k$)، حيث ن عدد الزجاجات فى الجدول السابق عمود أ) ثم نختار من القسم الأول الكرتونة الأخيرة فى القسم أى ترتيبها ر ويختار بأقل الكرتونات على مسافات منتظمة من الكرتونة الأولى (طول المسافة ر).

- نختار من كل كرتونة زجاجة واحدة بطريقة عشوائية.

- يتم تقسيم الزجاجات المختارة إلى ثلاثة أقسام بطريقة عشوائية.

القسم الأول : يشمع ويحفظ لدى المنتج.

القسم الثانى : يحفظ لدى الجهة القائمة بأخذ العينة.

القسم الثالث : يرسل للتحليل.

المحتوى الرطوبى فى الأغذية Food Moisture Content

تعتبر الرطوبة moisture أهم مكونات الأغذية ومنتجاتها، فهي المادة الأساسية لتركيب الخلية الحية، والوسط الذى يتم فيه التفاعلات الكيميائية والحيوية كما أنها وسط انتشار وانتقال المكونات والعناصر الغذائية ونواتج البناء والهدم فى الخلايا علاوة على أن الرطوبة تعتبر مذبذباً لهذه المكونات ومن جهة أخرى تؤثر الرطوبة على خواص وتركيب المادة الغذائية، علاوة على أن الماء ضرورى لنمو الأحياء الدقيقة، وبالتالي تؤثر على قوة حفظ الغذاء، وبالتالي فإن إزالة الرطوبة من المادة الغذائية أو ارتباط الماء الحر بالعناصر الحيوية مثل الكربوهيدرات والبروتينات أو الأملاح يؤدي إلى وقف كثير من التفاعلات ويثبط نمو الكائنات الحية بما يؤدي إلى تحسين قوة حفظ المادة الغذائية.

وترتبط جزيئات الماء مع بعضها بواسطة روابط هيدروجينية الأمر الذى يؤدي إلى إعطاء خواص وصفات طبيعية مميزة للماء عن أى مكون آخر، وعلى سبيل المثال فإن جزيء الماء وزون الجزيئى ١٨ فى حين أن الوزن الجزيئى للاسيتون ٥٨، وبالنظر إلى نقطة غليان الماء نجد أنها أعلى من نقطة غليان الاسيتون بعكس نظرية الكتلة التى تعتمد على أنه تزداد نقطة الغليان بزيادة الوزن الجزيئى، إلا أنه نظراً لارتباط جزيئات الماء بالروابط الهيدروجينية تصل نقطة غليان الماء إلى ١٠٠م بينما تكون نقطة غليان الاسيتون (لا ترتبط جزيئاته بروابط هيدروجينية) هى ٦٠م.

وجدير بالإشارة فإن للماء نقطة انصهار ونقطة غليان وحرارة تبخير مرتفعة عن معظم السوائل الشائعة التى تشابه الماء سواء فى احتوائها على نفس عدد الإلكترونات أو لأن لها خواص إذابة جيدة، ويرجع ذلك إلى وجود قوى تجاذب كبيرة بين جزيئات الماء والتى تعطى الماء السائل قوى تماسك كبيرة، ويمكن من الجدول رقم (٤) مقارنة خواص الماء بمثيلاته من السوائل الأخرى، ومن الجدول نلاحظ أن حرارة التبخير والتى تعتبر مقياساً مباشراً

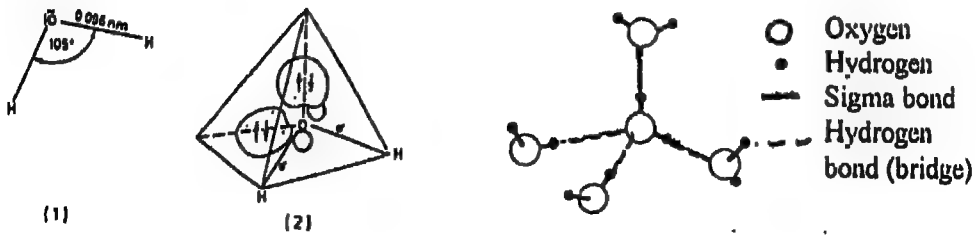
لكمية الطاقة اللازمة للتغلب على قوى التجاذب بين الجزيئات المتجاورة في السائل وانفصالها ودخولها في الحالة الغازية، تصل هذه الحرارة الى ٥٤٠ سعراً لكل جرام للماء في حين أنها تصل إلى ٢٠٤ في الايثانول والى ١٢٥ في الاسيتون مثلاً.

جدول (٤): بعض الخواص الفيزيائية للماء وبعض السوائل الشائعة

نقطة الانصهار (م')	نقطة الغليان (م')	حرارة التبخير (سعر / جرام)	الثابت الكهربى م٢٠
الماء	صفر	١٠٠	٨٠
ايثانول	١١٧ -	٧٨	٢٤
اسيتون	٩٥ -	٦٠	٢١,٤
كلوروفورم	٦٣ -	٦١	٥,١

وترجع قوى التجاذب بين جزيئات الماء في الحالة السائلة إلى التوزيع الإلكتروني والبناء الفراغى لجزيء الماء، فنظراً لارتفاع كهروسالبية Electronegativity لذرة الأكسجين فإنها تسحب الإلكترونات بعيداً عن ذرات الهيدروجين تاركة شحنة جزئية موجبة ($\delta +$) على ذرات الأيدروجين كما هو موضح في شكل رقم (٢)، ونتيجة لهذا الاستقطاب فإن جزيء الماء يصبح جزيئاً كهربياً ثنائى القطب، ونتيجة لفصل الشحنات الكهربائية على جزيء الماء فإن الجزيئات سوف تتجذب إلى بعضها البعض بواسطة القوى الكهروستاتيكية بحيث توجه ذرة الأكسجين السالبة في أحد الجزيئات في اتجاه ذرة الأيدروجين الموجبة في جزيء آخر، وهذا النوع من التجاذب الكهروستاتيكي يطلق عليه الرابطة الهيدروجينية كما في الشكل، ونظراً للتوزيع الفراغى الخاص للإلكترونات حول ذرة الأكسجين والذى يأخذ شكل الهرم الرباعى القاعدة فإنه من الناحية النظرية يكون لكل جزيئى ماء القدرة على تكوين أربع روابط هيدروجينية مع أربع جزيئات متجاورة، وبالتالي نجد عملياً أن الوزن الجزيئى للماء ليس ١٨ ولكن أكثر بكثير مما يفسر ارتفاع نقطة الغليان والانصهار للماء بالمقارنة بسوائل أخرى يكون

الوزن الجزيئي لها كبيراً نسبياً بالنسبة لجزيئي الماء ولكن لا تتكون فيها روابط هيدروجينية، ولأن عدد الروابط الهيدروجينية في جزيئات الماء كبير فإنها تمنح قوى تماسك داخلية كبيرة للماء السائل.



شكل (٢) : التركيب البنائي لجزيء الماء والشكل الهرمي الرباعي والروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء .

ويعتبر تقدير المحتوى الرطوبي من أهم التحليلات التي تجرى على المنتجات الغذائية، والمادة الجافة المتبقية بعد نزع الرطوبة من العينة الغذائية يعبر عنها بالمادة الصلبة الكلية Total Solids.

١- الرطوبة تعتبر عامل الجودة في حفظ بعض المنتجات الغذائية وتؤثر على قدرتها وثباتها التخزيني مثال الخضراوات والفاكهة المجففة الألبان المجففة مسحوق البيض التوابل

٢- تستخدم الرطوبة كعامل جودة في المربي والجيلي لتلافي تبلور السكريات.

٣- ترتبط عملية إزالة الرطوبة (تجفيف المادة الغذائية) بعمليات التعبئة والشحن، حيث يقل حجم المادة الغذائية ويسهل تعبئتها وتأخذ حيزاً أقل عند الشحن والنقل والتخزين وبالتالي تقل تكاليف هذه العمليات.

٤- يعتبر المحتوى الرطوبي من المواصفات القياسية لبعض الأغذية مثال الجبن التشدر يجب ألا تقل نسبة الرطوبة عن ٣٩% - الدقيق لا تقل نسبة الرطوبة عن ١٥% - منتجات اللحوم المصنعة تحدد فيها نسبة الرطوبة المضافة.

٥- الرطوبة والمحتوى الرطوبي لهما أهمية في المعاملات التجارية الدولية كما في عمليات شراء الدقيق على أساس نسبة رطوبة محددة.

٦- معرفة وتحديد أسباب بعض أنواع الفساد في الأغذية. هل يرجع إلى سبب بكتيري أو فطر أو خميرة لأن كل كائن حي من هذه الكائنات له مستوى معين من الرطوبة ينمو عنده.

٧- تحديد نسبة الغش في الأغذية.

٨- معرفة مدى صلاحية المادة الغذائية للاستهلاك أو التصنيع أو التخزين.

٩- يتطلب تقدير أو حساب القيمة الغذائية للمنتج معرفة المحتوى الرطوبي لهذا المنتج.

١٠- تستخدم نتائج الرطوبة للتعبير عن مكونات وعناصر المادة الغذائية على أساس الوزن الجاف Dry base.

ويوضح الجدول رقم (٥) المحتوى الرطوبي لبعض الأغذية ومنتجاتها.

جدول رقم (٥): المحتوى الرطوبى فى بعض الأغذية ومنتجاتها

<i>Food Item</i>	<i>Approximate Poercent Moisture (wet weight basis)</i>
Cereals, bread, and pasta	
Wheat flour	10.3
White bread, enriched	13.4
Corn flakes cereal	3.0
Crackers saltines	4.1
Macaroni, dry, enriched	10.2
Dairy products	
Milk, whole, fluid, 3.3% fat	88.0
Yogurt, plain, low fat	89.0
Cattage cheese	79.3
Ceddar cgeese	37.5
Ice cream, vanilla	61.0
Fats and oils	
Margarine, regular, hard, corn	16.7
Butter, with salt	16.9
Oil-soybean, salad or c ooking	0.0
Fruits and vegetables	
Watermelon, raw	91.5
Oranges, raw	86.8
Apples, raw, with skin	83.9
Grapes, American type, raw	81.3
Raisins	15.4
Cucumbers, with peel, raw	96.0
Potatoes, raw, flesh and skin	79.0
Snap beans, green, raw	90.3
Meat, poultry, and fish	
Beef, ground, extra lean, raw	63.2
Chicken, broilers and fryers, light meat, meat and skin, raw	68.6
Finish, flatfish(flounder and sole species), raw	79.1
Egg, whole, raw, fresh	75.3
Nuts	
Walnuts, black, dried	4.4
Peanuts, all types, dry roasted with salt	1.6
Peanut butter, smooth style, with salt	1.2
Sweeteners	
Sugar, granulated	0.0
Sugar, brown	1.6
Honey, strained or extracted	17.1

المصدر : USDA (1997)

صور الماء فى الأغذية

يوجد الماء فى الأغذية على عدة صور أهمها:

٢- الماء الحر Free water

وهو الماء الذى يوجد فى السيتوبلازم أو بين الخلايا كوسط إذابة أو لانتشار المكونات، ولهذا النوع من الماء جميع خواص الماء السائل وهو الذى يعتمد عليه فى تقدير المحتوى الرطوبى للمادة الغذائية.

٢- الماء الممتص Absorbed water

تتميز بعض المكونات الغذائية ذات الوزن الجزيئى الكبير مثل النشا والجليكوجين البروتينات بالقدرة على امتصاص الماء على سطح جزيئاتها وتحفظ به بقوى Vander waless.

٣- الماء المدمص Adsorbed water

وهو صورة من الماء المرتبط مع البروتينات فى جدر الخلايا والبروتوبلازم ويوجد مدمص على الأسطح ويصعب التخلص منه.

٤- ماء التآدرت Hydration water

وهذا النوع من الماء يربط كيميائياً بجزيئى من مكونات المادة الغذائية ويصبح جزءاً منها وهو لا يحتفظ بخواص الماء السائل الحر، أمثال ذلك الماء المرتبط مع اللاكتوز مونوهيدرات Lactose monohydrate كذلك بعض الأملاح مثل كبريتات الصوديوم المائية Hydrated sodium sulfate

النشاط المائى وتحليل الأغذية

من المعروف أن ثبات الأغذية ومدى قابليتها للتلف يتأثر بالمحتوى الرطوبى لهذه الأغذية، ولقد لوحظ أن الأغذية المختلفة والى تحتوى على نفس المحتوى الرطوبى قد تختلف بدرجة ملحوظة فى مدى القابلية للتلف أو الفساد، وبالتالي فإن تقدير المحتوى الرطوبى للمادة الغذائية لا يعتبر دليلاً

كافيا يمكن الاعتماد عليه في تحليل درجة القابلية للتلف، ويرجع ذلك إلى الاختلاف في التركيب الكيماوى للغذاء ومدى إمكانية ارتباط الماء مع المكونات الأخرى، وإلى أى درجة تتمكن معها إيقاف النشاط غير المرغوب الذى يسبب فساد الغذاء. ولقد اتخذ اصطلاح النشاط المائى Water activity للتعبير عن مدى حدوث التغيرات المسببة لفساد الغذاء.

هذا بالإضافة إلى أنه توجد عوامل أخرى تحدد درجة القابلية للفساد مثل تركيز الأكسوجين رقم الـ pH نوع المكونات المذابة حركة الماء بالغذاء.

ويطلق على درجة النشاط المائى اصطلاح Water availability أى مقياس الكمية المتاحة من الماء السائل بالغذاء ويمكن تعريف درجة النشاط المائى رياضيا بالصورة التالية:

$$a_w = \frac{\text{الضغط الجزئى للماء فى المادة الغذائية (P)}}{\text{الضغط الجزئى للماء النقى عند نفس درجة الحرارة (Po)}}$$

$$= \frac{\text{قيمة لئران الرطوبة النسبية للجو المحيط بالمادة الغذائية ERH}}{100}$$

ويوضح الجدول التالى رقم (٦) قيمة النشاط المائى (a_w) لبعض المنتجات الغذائية. وتجدر الإشارة إلى أن التركيب الكيماوى للمادة الغذائية يؤثر بدرجة كبيرة على هذه القيم، ذلك أن الأغذية البروتينية والنشوية تحتفظ بالماء بدرجة أكبر من الليبيدات والمواد البلورية، كما أن الفاكهة المجففة المرتفعة فى نسبة السكريات تكون هيجروسكوبية عند مستوى a_w أكثر من ٠,٣ .

جدول رقم (٦): درجة النشاط المائي في بعض المنتجات الغذائية

Fresh meat	0.99
Liver pate, ripe cheeses	0.95
Frankfurter sausages	0.93
Paris ham	0.91
Fresh cream cakes	0.89
Smoked pork	0.87
Jams	0.86
Dry sausage (28-34% moisture)	0.84
Condensed milk (sweetened)	0.83
Frozen foods	0.81
Concentrated fruit juices	0.79
Fruit cake	0.78
Honey	0.74
Dried meats (15-16% moisture)	0.72
Sugar syrups	0.70
Biscuits	0.69
Cereals	0.66
Dried fruits, ice creams	0.65

المصدر: ALAIS and LINDEN (1991)

وفى نفس الوقت فإن الخواص الطبيعية تعتبر أحد العوامل التى تؤثر على ارتباط الماء حيث إن مساحيق السكر ترتبط بالماء بدرجة أكبر من مثيلتها فى الصورة البلورية.

ومن جهة أخرى فإن المعاملات التكنولوجية تؤدى إلى اختلاف المواد الغذائية فى المحتوى الرطوبى، وعلى سبيل المثال فإن التسخين الابتدائى للنشويات يحسن الخواص الجيلية من خلال الامتصاص العالى للماء، كما أن التغير فى قيمة الـ pH والقوى الأيونية يسبب تغيرات فى شكل سلاسل البروتين أو المستوى المنخفض لاحتفاظ الماء عند رقم حموضة نقطة التعادل الكهربى.

بعض المواد المضافة للأغذية تغير من درجة النشاط المائي بدون تغيير فى المحتوى الرطوبى، وعلى ذلك فإن إضافة كلوريد الصوديوم السكرز الجليسرول الروبيلين جليكول يخفض من قيمة a_w وهذه المواد المضافة تستخدم فى الأغذية ذات المحتوى الرطوبى ١٥ - ٣٥% ودرجة نشاط مائى يتراوح بين ٠,٦ - ٠,٨، وتخزن لمدة طويلة مثل البسكويت، البلح وتكون هذه الأغذية ذات درجة ثبات تخزينى عالية.

من الأمور المهمة يجب التعرف على النشاط الحيوى للماء فى الأغذية حتى يمكن وقاية المنتجات الغذائية من التغيرات الطبيعية غير المرغوبة ومن الفساد الكيماوى والنشاط الإنزيمى والميكروبى.

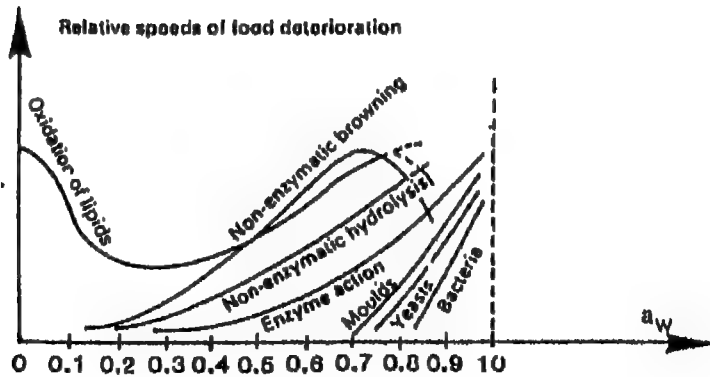
ويوضح الشكل رقم (٣) علاقة النشاط المائى بفساد ومدى قابلية الأغذية للتلث حيث إنه بالنسبة لتفاعلات الأكسدة توجد أربع صور لهذه التفاعلات طبقاً لدرجة النشاط المائى، فعندما تكون قيمة a_w أقل من ٠,١ - ٠,٢ يكون عملية الأكسدة سريعة جداً حيث مرحلة البداية وتكوين الشقوق الحرة فى الأحماض الدهنية غير المشبعة أو السلاسل الاليفاتية غير المشبعة تم ارتباط الأكسوجين مع هذه الشقوق الحرة وتكوين البيروكسيدات ثم تكوين مركبات الكربونيل بعد مرحلة تكسير البيروكسيدات.

وبالتالى تتطلق مركبات الرائحة المتطايرة وتتكرر الفيتامينات القابلة للذوبان فى الدهون وتتنخفض درجة القابلية للذوبان والهضم للبروتينات.

وعندما تكون a_w بين ٠,٢ - ٠,٥ فإن البيروكسيدات النشطة تكون منخفضة التركيز بسبب أن نسبة كبيرة منها ترتبط بالماء. وعندما تكون قيمة a_w أقل من ٠,٥ فإن العوامل المساعدة المعدنية نشر خلال عملية الأكسدة ويكون أكثر تأثيراً من تأثير المواد المضادة للأكسدة وبالتالي تستمر الأكسدة. وعندما تكون قيمة a_w أكبر من ٠,٩ تقل عملية الأكسدة.

وجدير بالذكر فإن تفاعلات التكتيف أو تفاعلات التلون البنى غير الإنزيمى *non enzymic browning reaction* والتى تسمى بتفاعلات ميلارد فإن سرعة التفاعلات تبلغ أقصاها عندما تكون قيمة a_w بين ٠,٥ - ٠,٧، على أنه عندما تكون القيمة بين ٠,٦ - ٠,٧ تقل سرعة التفاعل كنتيجة

لمضاعفة المحتوى الرطوبى، كما أن الماء يثبط التفاعل عندما تكون قيمة a_w أكبر من ٠,٧٥ .



شكل (٣): العلاقة بين درجة النشاط المائي Water activity وسرعة الفساد في الأغذية

وبالنسبة للتفاعلات الإنزيمية فإن أغلب هذه التفاعلات لا يبدأ إذا كانت قيمة a_w أكبر من ٠,١ - ٠,٢ وجدير بالذكر فإن النشاط الإنزيمى يتبع النشاط المائى بسبب درجة الانتشار العالى للمواد المتفاعلة عند المستوى العالى من المحتوى الرطوبى، كما أن هناك استثناء من ذلك بالنسبة لإنزيمات الليباز Lipases والتي تكون نشطة عند المستوى المنخفض جدا من المحتوى الرطوبى أو فى حالة عدم وجود رطوبة وعند درجة حرارة منخفضة جدا (درجة التجميد)، وتجدر الإشارة إلى أن التلامس بين الإنزيم والمادة المتفاعلة يمكن أن يحدث بدون وجود رطوبة.

وبالنسبة للفساد الميكروبيولوجى فإن غالبية الكائنات الحية الدقيقة تكون الدرجة المثلى لنموها عندما تكون قيمة a_w بين ٠,٩٢ - ٠,٩٩ وبالتالى فإن الأغذية المجففة ذات قيمة a_w بين ٠,٢ - ٠,٤ ينعدم النشاط الميكروبى فيها وكذلك فى الأغذية المضافة إليها ملح طعام أو السكر مثل

الجبن و المربى مثلاً، و أقل مستوى من النشاط المائى يختلف تبعاً لنوع الميكروب فهو تكون ٠,٩١ للبكتريا ٠,٨٨، للخمائر ٠,٨٠ للفطريات.

وتجدر الإشارة إلى أنه اعتماداً على نوع و صورة الماء الموجود بالمادة الغذائية و نسبته يتوقف اختيار الطريقة المناسبة لتقدير المحتوى الرطوبى لهذه المادة.

و تقسم الأغذية من حيث محتواها الرطوبى إلى ثلاثة أقسام هى:

١- أغذية مرتفعة فى المحتوى الرطوبى **High moisture content**
مثل الخضر و الفاكهة الطازجة العصائر حيث تصل نسبة الرطوبة إلى ٨٠ ٩٠%.

٢- أغذية متوسطة المحتوى الرطوبى **Medium moisture content**
مثل اللحوم الأسماك الجبن الطرية حيث تصل نسبة الرطوبة إلى ٣٥ ٧٨%.

٣- أغذية منخفضة المحتوى الرطوبى **Low moisture content**
مثل الأغذية الجافة الدقيق الحبوب و التى تصل نسبة الرطوبة فيها بين ٤ ١٨%.

طرق تقدير الرطوبة فى الأغذية

توجد عدة طرق لتقدير المحتوى الرطوبى فى الأغذية ومنتجاتها و يتوقف اختيار الطريقة المناسبة على عدة عوامل يمكن إيجازها فيما يلى:

- ١- طبيعة وجود الماء فى المادة الغذائية.
- ٢- طبيعة نوع المادة الغذائية المراد تقدير الرطوبة بها.
- ٣- نسبة الرطوبة فى المادة الغذائية.
- ٤- السرعة المراد الحصول بها على النتائج.
- ٥- مدى الدقة المطلوبة فى التقدير.
- ٦- التكاليف و النواحي الاقتصادية.

فالماء كما سبق ذكره يوجد على عدة صور والصورة التي يتم تقدير المحتوى الرطوبى فى المادة الغذائية هى صورة الماء الحر Free water وبالتالي يجب اختيار واتباع الطريقة التى لا تؤثر على باقى المكونات فى المادة الغذائية عند تقدير الرطوبة بها، وعلى هذا فإن طريقة الأفران العادية لاتصلح عند تقدير الرطوبة فى المنتجات التى ترتفع فيها نسبة الماء المرتبط مثل اللحوم والزبيب والتى يصلح معها طريقة الأفران تحت تفريغ Under vacuum. كذلك يجب مراعاة طبيعة ونوع المادة الغذائية المراد تقدير الرطوبة بها، فإذا كانت تحتوى على نسبة عالية من السكريات أو البروتينات مثلاً يفضل استخدام طرق الأفران تحت تفريغ حتى لا تؤثر الحرارة العالية على هذه المكونات، وإذا كانت المادة الغذائية تحتوى على مواد طيارة مثل الطباق المحتوى على نيكوتين فيستخدم المجففات الزجاجية Disscators.

كذلك فإن نسبة الرطوبة التقريبية فى المادة الغذائية لها تأثير على اختيار الطريقة المتبعة، حيث إن المواد الغذائية ذات المحتوى العالى من الرطوبة يصلح لها طرق الأفران Ovens فى حين أن المواد الغذائية المنخفضة فى المحتوى الرطوبى مثل الحبوب التوابل يفضل لها طرق التقطير Distillation methods.

وطبقاً للسرعة المطلوب الحصول بها على النتائج يمكن اختيار الطريقة المناسبة، فهناك من الطرق التى لا تستغرق وقتاً مثل الطرق الكهربائية Electrical methods أو طريقة الأشعة تحت الحمراء Infra red method وهناك من الطرق التى تستلزم وقتاً مثل الأفران Ovens، وهنا إذا كان تحليل العينات لعدد كبير وروتينى فإنه يفضل الطرق السريعة.

كذلك الحال بالنسبة للدقة المطلوبة فى النتيجة المتحصل عليها، فإذا كان التحليل يجرى بطريقة تقريبية وروتينية فيمكن استخدام طريقة ذات درجة حساسية أقل بحيث تعطى النتائج سريعة، بينما إذا كانت النتائج مطلوبة على درجة عالية من الدقة فيجب اختيار الطريقة ذات المستوى العالى من الحساسية مع حساب النتائج لرابع رقم عشرى.

وتختلف الأجهزة المستخدمة فى تقدير المحتوى الرطوبى من حيث حاجتها فى درجة الحساسية ودقة النتائج وسرعة الأداء وسهولة الإجراء، وبالتالي تختلف هذه الأجهزة فيما بينها من تكاليف لذا يجب اختيار المناسبة مع الأخذ فى الاعتبار هذه العوامل بالإضافة إلى مراعاة الناحية الاقتصادية والتكلفة المتاحة.

وتجدر الإشارة إلى أنه يجب مراعاة هذه الاعتبارات السابقة عند اختيار الطريقة المناسبة لتقدير المحتوى الرطوبى فى المواد الغذائية المختلفة.

وتختلف طرق تقدير المحتوى الرطوبى فبعضها يعتمد على أساس حساب الفقد فى الوزن والذى يكون معبرا عن كمية الرطوبة التى كانت موجودة بالمادة الغذائية (طرق الأفران)، والبعض الآخر يقوم على أساس حجم الرطوبة المتكثف بعد فصله من العينة الغذائية (طرق التقطير). وهناك طرق تعتمد على استهلاك رطوبة المادة الغذائية فى تفاعل كيميائى معين (الطرق الكيماوية)، كما أن هناك طرقاً تعتمد على الاستفادة من الخواص الطبيعية للماء مثل نقطة التجميد والكثافة وغير ذلك

ويمكن تقسيم الطرق المستخدمة فى تقدير المحتوى الرطوبى للأغذية طبقاً للأساس العلمى الذى بنى عليه طريقة التقدير إلى أربعة أقسام رئيسية هى:

- | | |
|----------------------|----------------------|
| 1- طرق التجفيف | Drying methods |
| 2- طرق التقطير | Distillation methods |
| 3- الطريقة الكيماوية | Chemical methods |
| 4- الطرق الطبيعية | Physical methods |

أولاً: Drying methods

وتعتمد هذه الطرق على رفع درجة حرارة المادة الغذائية بما يؤدي إلى خفض كثافة الماء وضعف الرابطة بين جزيئاته وانخفاض الضغط البخارى، وبالتالي يسهل تحوله من الصورة السائلة إلى الحالة الغازية ويتم فقده من سطح المادة الغذائية، ويؤخذ الفقد فى الوزن كأساس لتقدير المحتوى الرطوبى لتقدير فى العينة.

ويستوقف تقدير المحتوى الرطوبى فى هذه الطرق بدرجة كبيرة على نوع الفرن المستخدم درجة الحرارة زمن التجفيف عوامل تتعلق بوضع العينة داخل الفرن درجة معدل التهوية وحركة الهواء داخل الفرن مساحة سطح المادة الغذائية عدد العينات معدل التوصيل الحرارى الرطوبة النسبية داخل الفرن، كل هذه العوامل تؤثر على كفاءة نزع الرطوبة من المادة الغذائية باستخدام الأفران Ovens.

وكنتيجة لاستخدام الحرارة وعلاقتها بالزمن اللازم للتجفيف ونزع الرطوبة من العينة الغذائية فإنه إذا زادت درجة الحرارة أو الزمن اللازم عن الحد المقرر للطريقة ونوع الفرن المستخدم، يحدث هدم Decomposition لبعض مكونات المادة الغذائية وتتحلل بالحرارة ويتصاعد نتيجة ذلك بخار ماء (ليس مصدره الرطوبة الحرة Free water فى العينة)، ويتبع ذلك فقد فى وزن العينة ويحسب هذا الفقد على أنه فقد فى المحتوى الرطوبى، ويعتبر ذلك من مصادر الأخطاء فى النتائج المتحصل عليها، ومثال ذلك حدوث هدم لجزء من الكربوهيدرات وتحلله إلى ثانى أكسيد الكربون وبخار ماء.

وهناك مثال آخر لتأثير الحرارة نتيجة الاستخدام الخاطئ لطريقة التجفيف، حيث بعض المواد الغذائية التى تحتوى على مواد متطايرة فإن هذه المواد يحدث لها فقد ويحسب هذا الفقد على أنه فقد رطوبى وهو ليس كذلك.

وتقسم طرق التجفيف الى:

طرق تجفيف تحت الضغط الجوى العادى

وهذه الطرق تستخدم الأفران العادية Ovens أو المجففات الزجاجية Dissicators.

ومن الأفران التى تستخدم فرن Forced draft oven حيث تصل درجة الحرارة إلى ١٣٠ م لمدة ٦٥ دقيقة كذلك فرن Carter Simon oven الذى تصل درجة الحرارة فيه إلى ١٥٥ م لمدة ١٥ ق وفرن Chopin الذى تصل درجة الحرارة فيه الى ٢٠٠ م وفيه يمرر بخار الماء المتصاعد على مادة كربيد الكالسيوم ويتكون غاز الأسيتلين الذى يلتهب فى قمة الفرن حتى انتهاء تبخير الرطوبة من العينة مما يدل على انتهاء التقدير. ويحسب الفقد فى الوزن كأساس لتقدير المحتوى الرطوبى بالعينة.

ب- طرق تجفيف تحت تفريغ

وهذه الطرق تستخدم الأفران تحت تفريغ Vacuum ovens والمجففات الزجاجية تحت تفريغ Vacuum dissicators.

وفى هذه الطرق يتم التجفيف على درجة حرارة منخفضة باستخدام ضغط منخفض (٢٥ - ١٠٠ مم زئبق) حيث يتم نزع الرطوبة خلال ٣-٦ ساعات وتصلح هذه الطرق لتقدير المحتوى الرطوبى فى المنتجات الغذائية ذات المحتوى المرتفع من البروتينات والكربوهيدرات والدهون وكذا المواد الغذائية المحتوية على مواد طيارة.

ج طرق تجفيف تعتمد على استخدام الإشعاع الحرارى

وهذه الطرق يستخدم فيها أفران الأشعة تحت الحمراء Infra red ovens، وأفران الميكروويف Micro wave ovens.

وتعتمد هذه الطرق على نفاذية الحرارة إلى داخل المادة الغذائية حتى الجفاف كما أنها تتميز بتقليل الوقت اللازم للتقدير إلى ١٠ - ٢٥ دقيقة ولذا فهى تصلح للتحاليل الروتينية التى تتطلب سرعة التقدير، هذا بالإضافة إلى

أن هذه الأفران مزودة بميزان حساس، ويجب مراعاة المسافة بين مصدر الأشعة تحت الحمراء وبين المادة الغذائية المراد تجفيفها كذلك سمك المادة الغذائية مع ملاحظة عدم حرق العينة خلال الإجراء.

ويمكن حساب النسبة المئوية للرطوبة والنسبة المئوية للمواد الصلبة في العينات الغذائية باستخدام طرق التجفيف بالأفران كما يلي:

$$\% \text{ الرطوبة (وزنية وزنية) } = \frac{\text{وزن الرطوبة في العينة}}{\text{وزن العينة الطازجة}} \times 100$$

$$\% = \frac{(\text{وزن العينة الرطب} - \text{وزن العينة جافة})}{\text{وزن العينة الرطب}} \times 100$$

$$\% \text{ للمواد الصلبة الكلية} = \frac{\text{وزن المادة الجافة بعد التجفيف}}{\text{وزن العينة رطبة}} \times 100$$

ثانياً: طرق التقطير Distillation methods

وفى هذه الطرق تخلط المادة الغذائية بمذيب عضوى درجة غليانه أعلى من درجة غليان الماء مثل التولوين ١١٠,٦م أو الزيلين ١٣٧ - ١٤٠ م أو النتراكلوروايثيلين ١٢١م ويفضل استخدام الأخير نظراً لعدم تأثيره على العينة كما أنه غير قابل للاشتعال.

ويعتبر المذيب فى هذه الطريقة وسط تسخين غير مباشر وبالتالى لا يؤثر على صفات المادة الغذائية.

وتعتمد الطريقة على تسخين مخلوط المادة الغذائية مع المذيب العضوى فى دورق التقطير، فعندما تصل درجة الحرارة إلى نقطة غليان الماء (١٠٠م) تتبخر الرطوبة أولاً من المادة الغذائية وتتصاعد إلى المكثف ويتم تجميع المنقطر فى القابلة المدرجة بالجهاز، ويدل عدم زيادة المنقطر فى القابلة على انتهاء التقدير.

وتتميز الطريقة بأنها مباشرة يمكن ملاحظة إجرائها سريعة لا تأخذ وقت سهلة الإجراء دقيقة غير مكلفة.

وتصلح هذه الطريقة لتقدير المحتوى الرطوبى للحبوب والأغذية المجففة ومن أشهر الأجهزة المستخدمة فى ذلك المجال جهاز :

Bidwell sterling moisture trap

كما توجد عدة صعوبات عند تقدير الرطوبة بطرق التقطير وهى عدم دقة التدريج للقابلة تكون مستحلب من الماء والمذيب يؤدي إلى عدم تقطير كل الرطوبة تكثيف قطرات الماء على الجدران كل هذا يؤدي إلى عدم دقة نتائج الرطوبة المتحصل عليها ولذا يجب الأخذ فى الاعتبار ذلك والعمل على تلافي حدوثه.

ويمكن حساب نسبة الرطوبة كما يلى:

$$\% \text{ للرطوبة} = \frac{\text{حجم الماء المتقطر}}{\text{وزن العينة رطوبة}} \times 100$$

ثالثا: الطرق الكيماوية Chemical methods

تعتمد هذه الطرق على استهلاك رطوبة المادة الغذائية فى تفاعلات كيميائية خاصة مع بعض المواد الكيميائية، ومن تقدير وحسابات نواتج التفاعل يمكن تقدير كمية الرطوبة الداخلة فى التفاعل وهى فى نفس الوقت تعبر عن كمية المحتوى الرطوبى بالعينة الغذائية، وبالتالي يمكن حساب النسبة المئوية للرطوبة فى المادة الغذائية.

ويمكن تقسيم هذه التفاعلات إلى:

أ تفاعلات أكسدة واختزال Oxidation reduction reaction
ويمثلها طريقة كارل فيشر Karl fischer وهذا التفاعل يعتمد على استهلاك رطوبة المادة الغذائية فى تفاعل أكسدة واختزال مع اليود، حيث يختزل مول واحد من اليود بواسطة مول واحد من ثانى أكسيد الكبريت فى وجود مول

واحد من الرطوبة، ولقد تطور إجراء الطريقة باستخدام كحول ميثانول وبيريدين لإذابة اليود وغاز ثنائي أكسيد الكبريت، ويسمى المحلول بمحلول فيشر Fischer solution.

وعمليا يستخدم محلول الميثانول الذى يحتوى على اليود وثنائي أكسيد الكبريت ولابيردين بنسبة ١ : ٣ : ١٠.

وفى هذه الطريقة يضاف إلى وزنة معينة من العينة الغذائية حجم من محلول فيشر يكفى للتفاعل وزيادة ثم يتم تقدير الزائد من محلول فيشر (أى يتم تقدير كمية اليود الزائدة) وذلك بالمعادلة مع محلول ثيوكبريتات صوديوم معلوم العيارية فى وجود يوديد بوتاسيوم وباستخدام دليل نشا (تفاعل يودى) وتجرى تجربة بلانك لتقدير كمية اليود الكلى بمحلول فيشر حيث يوضع حجم مساو لحجم محلول فيشر فى تجربة العينة ثم يقدر اليود الكلى بواسطة ثيوكبريتات الصوديوم ويكون حجم الثيوكبريتات الصوديوم فى تجربة العينة هو (ح٢) وفى تجربة البلانك هو (ح١) والفرق بينهما ينتج حجم اليود المستهلك فى التفاعل مع رطوبة العينة الغذائية (ح١ ح٢) وتقدر النسبة المئوية للرطوبة فى العينة كما يلى:

$$\text{حساب عدد مكافئات اليود المستهلك} = \frac{(ح١ - ح٢) \times ١٢٧ \times ٤}{١٠٠٠} = \text{س}$$

حيث ع هى عيارية محلول الثيوكبريتات الصوديوم

ومن معادلة التفاعل الكيمائى نجد أن:

كل مول يود يستهلك مول رطوبة.

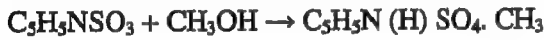
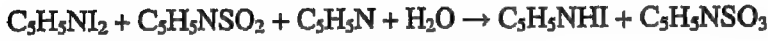
أى أن ١٢٧×٢ جرام يود يستهلك ١٨ جرام ماء

∴ س جرام يود يستهلك ص جرام ماء

$$\text{∴ كمية الرطوبة بالعينة (ص)} = \frac{١٨ \times \text{س}}{٢ \times ١٢٧}$$

$$= \frac{(1.8 \times 127 \times 2 \times 1000) \times 100}{1000 \times 127 \times 2} = \text{ل جرام}$$

$$\% \text{ للرطوبة بالمعينة} = \frac{\text{ل}}{\text{وزن العينة رطبة}} \times 100$$



وتصلح طريقة كارل فيشر لتقدير المحتوى الرطوبى فى الأغذية التى تعطى نتائج غير دقيقة عند تقدير الرطوبة بها باستخدام الحرارة (الأفران) كما أنها تصلح فى الأغذية المنخفضة الرطوبة مثل الخضراوات والفاكهة المجففة الشيكولاته الحلوى الزيوت والدهون الأغذية المجففة الرطوبة ومرتفعة فى البروتينات أو الكربوهيدرات الشموع.

وتمتاز طريقة كارل فيشر بأنها سريعة نسبيا حساسة لا تستخدم حرارة عند الإجراء.

ويجب مراعاة الآتى عند استخدام طريقة كارل فيشر لتقدير المحتوى الرطوبى لتلافى مصادر الأخطاء التى تؤثر على دقة النتائج:

١- يجب طحن العينة الغذائية (خاصة الحبوب) طحنا جيدا حتى يمكن التأكد من تمام استخلاص الرطوبة منها.

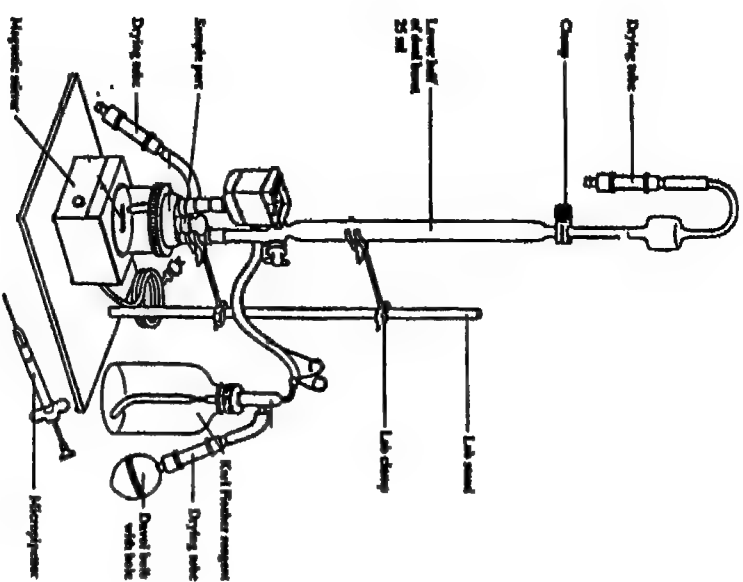
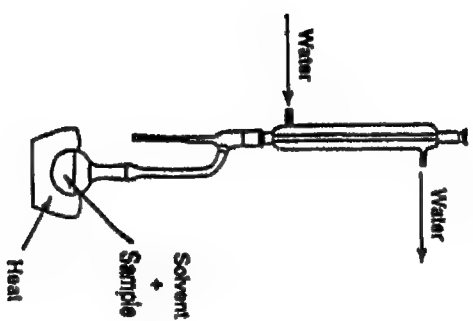
٢- يجب تلافى تداخل رطوبة الهواء الجوى الخارجى فى التفاعل مع محلول فيشر مما يؤدى إلى عدم دقة النتائج المتحصل عليها.

٣- يجب التأكد من جفاف الأدوات المستخدمة وألا تكون ملوثة بأى آثار من الرطوبة حتى لا يؤدى إلى استهلاك جزء من محلول فيشر.

٤- الأغذية التي تحتوى على فيتامين ج (حمض اسكوربيك) وهو عامل مختزل يتأكسد بجزء من محلول فيشر ويحسب على أنه تفاعل مع رطوبة العينة وبالتالي يحدث خطأ فى النتائج.

٥- الأغذية المحتوية على مركبات طيارة، يحدث تفاعل بين مركبات الكربونيل (المجموعة الفعالة للمركبات الطيارة) مع الميثانول فى محلول فيشر ويتكون الاستيال وتتفرد رطوبة من هذا التفاعل تتداخل مع اليود وتتفاعل معه، ويصبح ذلك أيضا من مصادر الأخطاء فى حساب نسبة الرطوبة بالعينة.

٦- الأغذية المحتوية على أحماض دهنية غير مشبعة، يحدث تفاعل بين اليود فى محلول فيشر مع الرابطة الزوجية فى الأحماض الدهنية وبالتالي يستهلك جزء من اليود ويكون ذلك من مصادر الأخطاء فى حساب وتقدير المحتوى الرطوبى.



شكل (٤) : جهاز كارل فيشر (١) وجهاز Bidwell-storing trap (ب)
 التقدير المحتوي الرطوبي في الاغذية .

ب- تفاعل إنتاج حموضة Acid production reaction

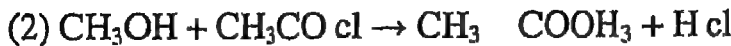
ويعتمد هذا التفاعل على استهلاك رطوبة المادة الغذائية في التفاعل كيميائياً مع الاستيل كلوريد منتجا حموضة تسمى بالحموضة المتولدة، وعملياً يتم تقدير الحموضة الطبيعية لعينة المادة الغذائية قبل إجراء تفاعل الاستيل كلوريد. ثم تؤخذ وزنة من العينة الغذائية يضاف إليها استيل كلوريد وتقدر بعد ذلك الحموضة الكلية، وهى التى تعبر عن مجموع الحموضة الطبيعية للعينة الغذائية والحموضة المتولدة عن تفاعل الرطوبة مع الاستيل كلوريد والفرق بين نتيجة التجريبتين ينتج قيمة الحموضة المتولدة الناشئة عن استهلاك الرطوبة، وتسمى هذه الطريقة بطريقة Smith and Bryant method.

ويمكن بمعادلة حسابية تقدير المحتوى الرطوبة للعينة الغذائية:



moisture + acetyl chloride → acetic acid + hydrochloric acid

وبإجراء تجربة بلانك باستخدام كحول ميثانول بدلا من العينة الغذائية حيث يتفاعل الكحول مع الاستيل كلوريد منتجا استر ميثيل استيات وحمض هيدروكلوريك.



acetyl chloride → methyl acetate + hydrochloric acid methanol +

وبطرح كميات مكافئات حمض الهيدروكلوريك في تجربة البلانك من كمية مكافئات الحموضة الكلية في تجربة العينة الغذائية ينتج كمية مكافئات حمض الأسيتيك وبالتالي يمكن حساب وزن حمض الأسيتيك بالجرام بعد ذلك.

وفى هذا التفاعل فإن مول واحد من الاستيل كلوريد يتفاعل مع مول واحد ماء (رطوبة) لينتج مول واحد من حمض الأسيتيك.

. . . كل مول رطوبة ينتج مول حمض أسيتيك

أى أن ١٨ جرام ماء ينتج ٦٠ جرام حمض أسيتيك

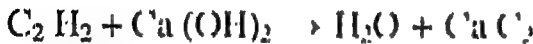
٢. كمية الرطوبة بالعينة = $\frac{18}{74} \times \text{وزن حمض الأسيتيك في التجربة}$

$$\% \text{ الرطوبة في العينة} = \frac{\% \text{ الرطوبة} \times 100}{\text{وزن العينة الرطبة}}$$

وتصلح هذه الطريقة لتقدير المحتوى الرطوبي للزيوت الزيت والتوابل الأغذية المنخفضة الرطوبة.

ج. تفاعل إنتاج الغاز Gas production reaction

وتعتمد هذه الطريقة على استهلاك رطوبة المادة الغذائية في التفاعل مع مادة كربيد الكالسيوم كيميائياً منتجا غاز الأسيتيلين وأيدروكسيد الكالسيوم ويمكن من حسابات نواتج التفاعل تقدير كمية الرطوبة بالعينة الغذائية:



Calcium carbide + moisture \rightarrow acetylene + calcium hydroxide

ويمكن تقدير المحتوى الرطوبي بعدة طرق تتلخص بما يلي:

١ حساب النقص في الوزن (عينة المادة الغذائية + كربيد الكالسيوم) قبل وبعد إجراء التجربة والذي يعبر عن الرطوبة المستهلكة في التفاعل.

٢ تقدير حجم الغاز المتصاعد (الأسيتيلين) ثم حساب كمية الرطوبة.

٣ تقدير القلوية الناتجة في التفاعل (أيدروكسيد الكالسيوم $\text{Ca}(\text{OH})_2$) بالمعايرة مع حمض معلوم قوته والعيارية ثم حساب عدد مكافئات القلوى ثم حساب وزن أيدروكسيد الكالسيوم بالجرام.

وعلى أساس أن مول ماء واحد يستهلك في التفاعل منتجا مولاً واحداً من أيدروكسيد الكالسيوم، فإنه يمكن حساب كمية الرطوبة كما يلي:

$$\text{كمية الرطوبة بالعينة} = \text{وزن أيدروكسيد الكالسيوم بالجرام} \times \frac{18}{74}$$

$$\% \text{ للرطوبة} = \frac{\text{كمية الرطوبة}}{\text{وزن العينة الرطبة}} \times 100$$

وتصلح هذه الطريقة لتقدير المحتوى الرطوبى فى الدقيق، الزيت، والفانيليا، الصابون.

رابعاً: الطرق الطبيعية Physical methods

تعتمد هذه الطريقة على تقدير الخواص الطبيعية للماء Physical properties of water وعلاقة هذه الخواص بنسبة الرطوبة بالعينة ويمكن إيجاز هذه الطرق فيما يلى:

١- طريقة الثابت الكهربى Dielectric methods

حيث تعتمد على قياس التغير فى مقاومة العينة الغذائية للحزمة الكهربائية المارة فى هذه العينة، كما تعتمد على أن قيمة الثابت الكهربى للماء هى ٨٠,٣٧ على درجة ٢٠م، ويمكن رسم العلاقة بين قيم الثابت الكهربى ونسب الرطوبة فى عينات قياسية ثم تقدير المحتوى الرطوبى للعينة المجهولة عند قياس ومعرفة الثابت الكهربى لها.

وتصلح هذه الطريقة لتقدير المحتوى الرطوبة للأغذية التى لا تحتوى على أكثر من ٣٠ ٣٥% رطوبة.

٢- قياس معامل التوصيل الكهربى Electrical conductivity methods

يمكن بقياس الاختلاف فى درجة مقاومة عينة المادة الغذائية لمرور تيار كهربى تبعاً لاختلاف نسبة الرطوبة بها يمكن معرفة المحتوى الرطوبى لأى عينة، والأساس المبنى عليها هذه الطريقة هو قانون أوم Ohm Low والذى ينص على أن قوة التيار الكهربى مساوية للقوة الدافعة الكهربائية Electro motive force مقسومة على المقاومة Resistance.

وجدير بالذكر فإن المقاومة الكهربائية لدقيق القمح ذى ١٣% رطوبة تساوى سبع مرات قدر الدقيق ذى ١٤% رطوبة وحوالى ٥٠ مرة لدقيق القمح ذو ١٥% رطوبة. وهذه الطريقة سريعة سهلة تستغرق دقيقة واحدة لإجرائها.

ويمكن عن طريق جداول خاصة تربط العلاقة بين قيم المقاومة الكهربائية ونسب الرطوبة تقدير المحتوى الرطوبى للعينه الغذائية.

٣- طرق تقدير الكثافة Density method

وتعتمد هذه الطريقة على تقدير الكثافة Density أو الوزن النوعى Specific gravity للمحاليل الغذائية مثل المشروبات المحاليل السكرية المحاليل الملحية العصائر وذلك بواسطة ميزان وستفال Westphal balance أو ايدروميتر الكثافة Density hydrometer أو قنينة الكثافة Pycnometer. ثم تحويل الكثافة المتحصل عليها إلى ما يقابلها من تركيز مئوى وبالتالي يمكن معرفة نسبة الرطوبة فى العينة.

كما يمكن استخدام ايدرومترات المحاليل مثل ايدروميتر البالنج أو البيروكس أو البوميه لتعيين التركيز المئوى ثم استنتاج نسبة الرطوبة. وتعتبر هذه الطريقة سريعة وسهلة ولو أنها أقل حساسية ودقة بعكس طريقة قنينة الكثافة التى تأخذ وقتاً فى عمليات الوزن ولكنها دقيقة فى النتائج المتحصل عليها.

٤- الرفرأكتوميتر Refractometry

وهذه الطريقة تعتمد على استخدام خواص انكسار الأشعة الضوئية خلال منشور زجاجى وتعيين معامل الانكسار ، بالإضافة إلى أنه يمكن تقدير النسبة المئوية للمواد الصلبة الذائبة فى نفس الجهاز وبالتالي استنتاج نسبة الرطوبة فى العينة.

وتستخدم هذه الطريقة فى تقدير رطوبة الخضراوات الفاكهة المحاليل السكرية المحاليل الملحية منتجات الطماطم.

٥- نقطة التجمد Freezing point method

تجدر الإشارة إلى أنه إذا اضيف الماء لمنتج غذائى فإنه تتغير كثير من الثوابت الطبيعية كما أن بعض خواص المحاليل تعتمد على عدد المكونات التى توجد فى صورة أيونات أو جزيئات.

الاعتبارات الواجب مراعاتها عند تقدير المحتوى الرطوبى فى منتج غذائى:

١٠١ مراعاة اختيار الطريقة المناسبة لتقدير الرطوبة طبقا لنوع وطبيعة العينة الغذائية.

٢٠٢ يراعى مجموعة العوامل المؤثرة على دقة النتائج المتحصل عليها مثل: درجة حرارة التجفيف (فى طريقة الأفران) الرطوبة النسبية والتهوية داخل الفرن التفريغ وزن العينة نوع المادة المصنوع منها أطباق الرطوبة موضع وعدد العينات فى الفرن معدل التوصيل الحرارى للعينة زمن التجفيف مساحة سطح العينة الغذائية.

٣٠٣ تجهيز العينة قبل إجراء التقدير سواء كانت معلبة أو مجمدة أو مجففة أو سائلة أو صلبة.

٤٠٤ مراعاة حساسية بعض المكونات فى العينة الغذائية للهدم والتحلل عند استخدام الحرارة.

٥٠٥ تغطية أطباق الرطوبة عند خروجها من الفرن حتى المجفف الزجاجى حتى لا تمتص رطوبة من الجو الخارجى، ويراعى تبريد الأطباق ثم تقدير الوزن بعد ذلك.

٦٠٦ تقدير رطوبة العينات المرتفعة المحتوى الرطوبى على مرحلتين.

٧٠٧ تدفئة ومزج العينات الغذائية المحتوى على نسبة عالية من السكريات حتى لا يحدث ظاهرة Segregation of sugar.

٨٠٨ مراعاة عدم تداخل مكونات العينة الغذائية (غير الرطوبة) فى تفاعل المحاليل الكيميائية عند اتباع الطرق الكيماوية لتقدير الرطوبة.

٩٠٩ يجب التأكد من نظافة وجفاف الأدوات ومعايرة الأجهزة قبل إجراء التقدير .

١٠١٠ كتابة وذكر اسم الطريقة المتبعة فى تقدير المحتوى الرطوبى والظروف المحيطة.

الكربوهيدرات Carbohydrates

تعتبر الكربوهيدرات Carbohydrates من أكثر المركبات العضوية شيوعا وانتشارا، وهى مصدر مهم للطاقة فهى تشكل أكثر من ٧٠% من الطاقة الحرارية فى الوجبة الغذائية للإنسان، وتتواجد الكربوهيدرات فى الأنسجة النباتية والحيوانية والكائنات الدقيقة فى صور مختلفة وبتركيزات متباينة، حيث يعتبر سكر الجلوكوز هو المركب الكربوهيدراتى الأساسى فى دم الحيوانات، بينما يمثل الجليكوجين صورة الكربوهيدرات المخزنة فى الكبد، كذلك تختلف صور الكربوهيدرات فى النباتات وتخزن فى الأنسجة النباتية على صورة نشا أو سليلوز.

وتعطى الكربوهيدرات مجموعة من الخواص أو الصفات فى الأغذية تتلخص فيما يلى:

الحجم bulk - اللزوجة Viscosity ثبات المستحلبات والرغوة
Stability to emulsions and foams المقطرة على الارتباط بالماء
Water holding capacity ثبات التجمد والانصهار Freeze thaw
stability التلون البنى browning النكهة Flavour الرائحة
aroma القوام المرغوب desirable texture الإشباع التام Satiety
التحلية Sweetening.

والكربوهيدرات يمكن التعبير عنها كيميائيا بأنها هيدرات الكربون hydrates of carbon. والكربوهيدرات يتم تخليقها أساسا فى الأنسجة النباتية من خلال عملية التمثيل الضوئى التى تتم فى البلاستيدات الخضراء من عنصرى غاز ثانى أكسيد الكربون والماء فى وجود الطاقة الضوئية.

وللكربوهيدرات وظائف فسيولوجية وحيوية وتكنولوجية مثل:

١- الكربوهيدرات تدخل في تركيب الخلية النباتية كجزيئات تركيبية، مثال ذلك السليلوز المكون لجدر الخلايا النباتية.

٢- الكربوهيدرات تدخل في تركيب الأحماض النووية DNA، RNA في جميع الكائنات الحية وكمركبات للطاقة مثل ATP.

٣- الكربوهيدرات مصدر رئيسي للطاقة الحرارية في الكائنات الحية حيث إن كل واحد جرام كربوهيدرات يعطي ٤ سعرات حرارية.

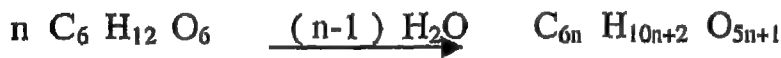
٤- الكربوهيدرات تدخل في تركيب الجزيئات الحيوية مثل: الجليكوبروتيينات Glycoproteins، والجليكوليبيدات Glycolipids ويكون الشق الكربوهيدراتي في هذه المركبات هو المسئول عن نشاطها ووظيفتها الحيوية.

٥- الكربوهيدرات بأنواعها المحددة مسئولة عن الطعم الحلو ودرجاته في الأغذية.

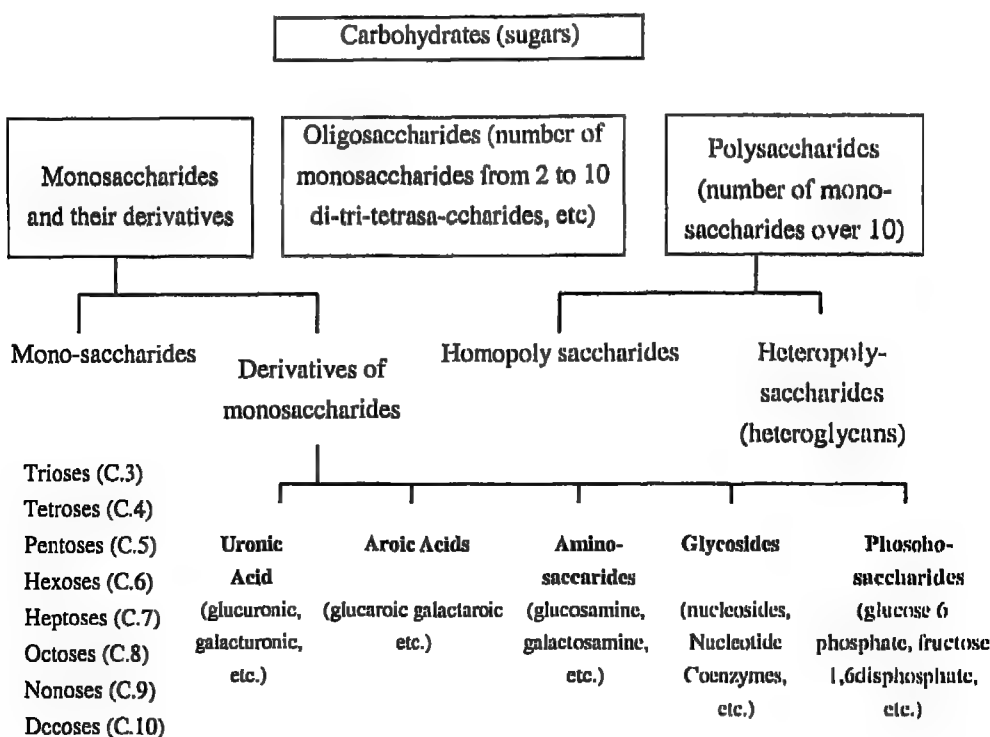
٦- عدم تحويل السكر بالجسم على الوجه الأكمل يؤدي إلى ظهور أعراض مرض السكر Diabetes.

٧- الكربوهيدرات تدخل في بعض الصناعات الغذائية مثل صناعة الطحن البيرة السكر إلخ.

وتعتبر السكريات الأحادية هي الوحدة البنائية الأولى في الكربوهيدرات والتي تتركب منها الأوليجو سكريدات Oligosacharids والعديد Polysacharids حيث ترتبط وحدات السكريات الأحادية مع بعضها البعض بروابط جليكوسيدية في صورة سلاسل مستقيمة أو متفرعة حيث تنزع جزيئات ماء كما في المعادلة التالية:



وتتركب السكريات الأحادية البسيطة من عناصر الكربون،
الهيدروجين، الأكسجين والصبغة البنائية العامة هي $C_n H_{2n} O_n$.
والشكل رقم (٥) يوضح تقسيم المواد الكربوهيدراتية تبعاً لتركيبها.



شكل رقم (٥) تقسيم الكربوهيدرات تبعاً للتركيب

وأبسط تعريف للكربوهيدرات أنها مركبات كربونيل عديدة الهيدروكسيل Polyhydroxy carbonyl ويطلق على المواد الكربوهيدراتية البسيطة لفظ سكر Sugar. والسكريات البسيطة تمتص من خلال الأمعاء الدقيقة، بينما السكريات المركبة مثل الأوليغوسكريدات والسكريات العديدة يجب أولاً أن تهضم وتتحلل إلى سكريات أحادية قبل امتصاصها.

وتجدر الإشارة إلى أنه على الأقل ٩٠% من الكربوهيدرات يوجد في الطبيعة في صورة سكريات عديدة Polysacharids يمكن للإنسان أن يهضمها ويستخدمها كمصدر للطاقة، كذلك توجد سكريات أخرى غير قابلة للهضم وتنقسم إلى مركبات قابلة للذوبان وأخرى غير قابلة للذوبان تسمى الألياف الغذائية Dietary fibre وهذه المركبات لها وظائف حيوية وفسيولوجية للإنسان.

وتنقسم السكريات الأحادية على حسب طبيعة مجموعة الكربونيل إلى سكريات الدهيدية aldoses وسكريات كيتوتية Ketoses، كما تنقسم تبعاً لخواصها الطبيعية والكيميائية إلى سكريات متعادلة neutral وهى تلك المحتوية على مجاميع هيدروكسيل وكربونيل فقط، وأخرى قاعدية وهى تلك المحتوية على مجاميع الأمين وتسمى بالسكريات الأمينية aminosugars، ومجموعة ثالثة وهى السكريات الحامضية والتي تحتوى على مجاميع كربوكسيل أو مجاميع حامضية.

ويوضح الجدول رقم (٧) طبيعة وجود الكربوهيدرات في الأغذية. كما يوضح الجدول رقم (٨) محتوى بعض الأغذية من الكربوهيدرات الكلية.

وفى مقررات الكيمياء الحيوية تم دراسة التركيب الكيميائى والصور الفراغية لأنواع السكريات المختلفة. ويوضح الشكل رقم (٦) الصور الفراغية تبعا لـ Fischer projectin للسكريات الالدهيدية اليمينية والسكريات الكيتونية اليمينية.

جدول رقم (٧): مصادر المواد الكربوهيدراتية في الأغذية

<i>Carbohydrate</i>	<i>Source</i>	<i>Constituent(s)</i>
Monosaccharides		
D-Glucose (Dextrose)	Naturally occurring in honey, fruits, and fruit juices. Added as a component of corn (glucose) syrups and high-fructose corn syrup. Produced during processing by hydrolysis (inversion) of sucrose.	
D-Fructose	Naturally occurring in honey, fruits, and fruit juices. Added as a component of high-fructose corn syrup. Produced during processing by hydrolysis (inversion) of sucrose.	
Sugar alcohol		
Sorbitol (D-Glucitol)	Added to food products, primarily as a humectant.	
Disaccharides		
Sucrose	Widely distributed in fruit and vegetable tissues and juices in varying amounts. Added sugar (crystalline and liquid)	D-Glucose D-Fructose
Lactose	In milk and products derived from milk	D-Galactose D-Glucose
Maltose	In malt. In varying amounts in various corn (glucose) syrups and maltodextrins	D-Glucose
Higher oligosaccharides		
Maltooligosaccharides	In varying amounts in various corn (glucose) syrups and maltodextrins	D-Glucose
Raffinose	Small amounts in beans	D-Glucose D-Fructose D-Galactose
Stachyose	Small amounts in beans	D-Glucose D-Fructose D-Galactose
Polysaccharides		
Starch	Wide-spread in cereal grains and tubers, Added to processed foods.	D-Glucose
Food gums/hydrocolloids		
Algins	Added as ingredients	
Carboxymethylcelluloses		
Carrageenans		
Guar gum		
Gum arabic		
Hydroxypropylmethylcelluloses		
Locust bean gum		
Methylcelluloses		
Pectins		
Xanthan		
Cell-wall polysaccharides		
Pectin (native)	Naturally occurring	
Cellulose		
Hemicelluloses		
B-Glucan		

جدول رقم (٨) : محتوى الكربوهيدرات الكلية في بعض الأغذية

<i>Food</i>	<i>Appropriate Percent Carbohydrate (Wet weight basis)</i>
Cereals, bread, and pasta	
Corn flakes	86
Granola bars, low fat	79-82
Granola bars	71-75
Macaroni, dry, enriched	75
Bread, white	50
Dairy products	
Ice cream	22-27
Yogurt, plain	4.7-6.9
Milk, whole	4.7
Fruits and vegetables	
Applesauce, canned, sweetened	20
Grapes	16-17
Apples, raw, with skin	15
Potatoes, raw, with skin	12
Orange juice	10-11
Carrots, raw	10
Broccoli, raw	5.2
Tomato, tomato juice	4.2
Meat, poultry, and fish	
Fish fillets, battered or breaded	17-19
Bologna and other luncheon meats	4
Chicken, broilers or fryers, breast meat	0
Other	
Honey	75-82
Milk chocolate	59
Salad dressing, pourable, fat-free	10-34
Salad dressing, pourable	3.3-22
Soft drinks, caloric	11-12
Iced tea, sweetened, bottled	7.1-11
Cream of mushroom soup, from condensed and canned	7.4
Light beer	1.3

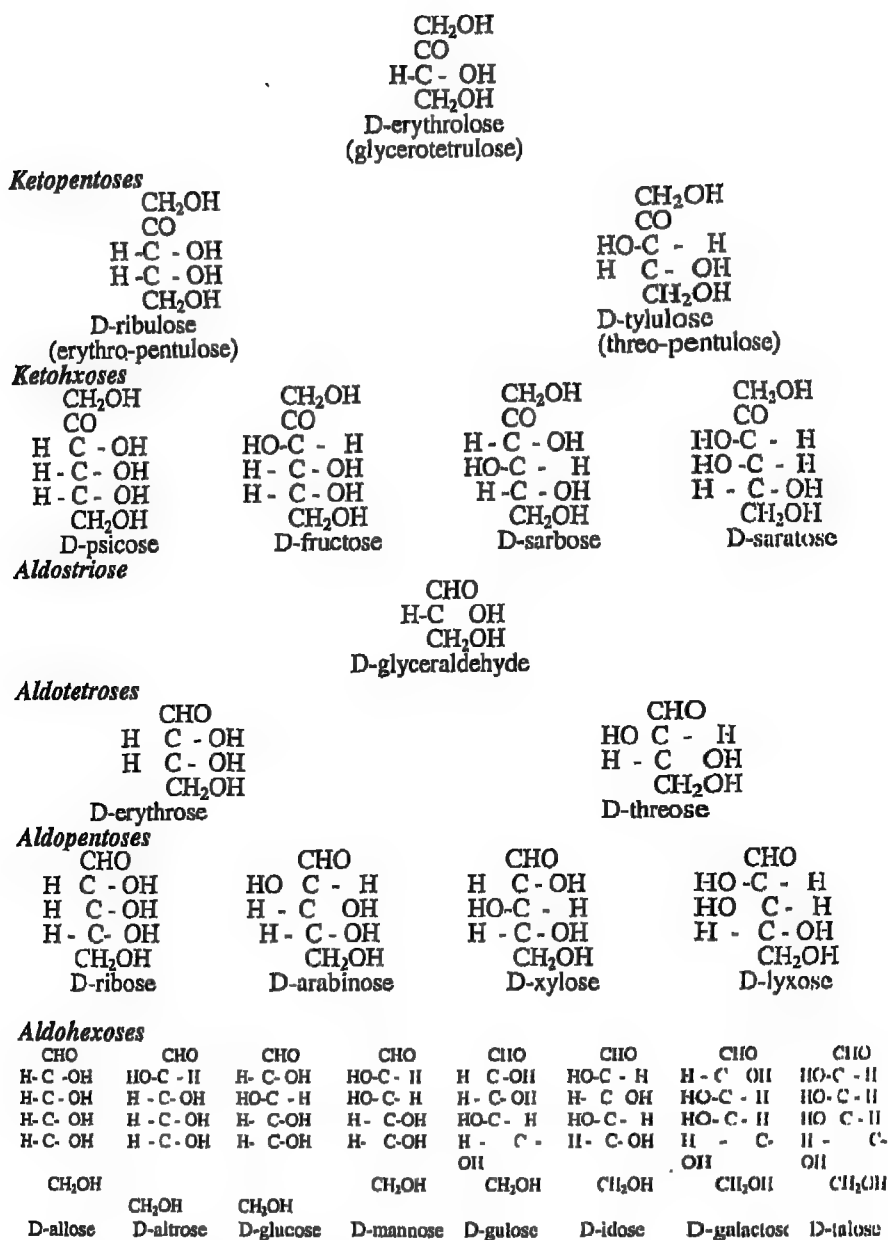
المصدر، (USDA (1997

جدول رقم (٩): تركيب ومصادر الاوليجوسكريدات

Name	Structure	Occurrence
Disaccharides		
Cellobiose	O-β-D-Glep-(1 →4)-D-Glep	Building block of cellulose
Gentiobiose	O-β-D-Glep-(1 →6)-D-Glep	Glycosides (amygdalin)
Isomaltose	O-α-D-Glep-(1 →6)-D-Glep	Found in mother liquor during glucose production from starch
Lactose	O-β-D-Galp-(1 →4)-D-Glep	Milk
Lactulose	O-β-D-Galp-(1 →4)-D-Fruf	Conversion product of lactose
Maltose	O-β-D-Glep-(1 →4)-D-Glep	Building block of starch, sugar beet, honey
Maltulose	O-α-D-Glep-(1 →4)-D-Fruf	Conversion product of maltose, honey, beer
Melibiose	O-α-D-Galp-(1 →6)-D-Glep	Cassia beans
Neohesperidose	O-α-D-Rhap-(1 →2)-D-Glep	Glycosides (naringin, neo hesperidin)
Neotrehalose	O-α-D-Glep-(1 →1)-B-Glep	Kopi extract
Nigerose	O-α-D-Glep-(1 →3)-D-Glep	Honey, beer
Palatinose	O-α-D-Glep-(1 →6)-D-Fruf	Microbial product of saccharose
Rutinose	O-α-D-Rhap-(1 →6)-D-Glep	Glycosides (hesperidin)
Saccharose	O-β-D-Fruf-(2 →1)-α-D-Glep	Sugar beet, sugar cane, spread widely in plants
Sophorose	O-β-D-Glep-(1 →2)-D-Glep	Legumes
Trehalose	O-α-D-Glep-(1 →1)-α-D-Glep	Agar (<i>Claviceps purpurea</i>) young mushrooms
Trisaccharides		
Fucosidolactose	O-α-D-Fucp-(1 →2)-O-β-a-Galp-(1 →4)-D-Galp	Human milk
Gentianose	O-β-D-Glep-(1 →6)-O-α-D-Galp-(1 →2)-B-D-Fruf	Gentian rhizome
Iskestose	O-α-D-Glep-(1 →2)-O-B-D-Fruf-(1 →2)-B-D-Fruf	Product of saccharase action on saccharose as a substrate
Kestose	O-α-D-Glep-(1 →2)-O-B-D-Fruf-(6 →2)-B-D-Fruf	Saccharose subjected to yeast saccharase activity, honey

تابع جدول رقم (٩): تركيب ومصادر الاوليجوسكريدات

Name	Structure	Occurrence
Maltotriose	O- α -D-Glcp-(1 \rightarrow 4)-O- α -Glcp-(1 \rightarrow 4)-D-Glcp	Degradation product of starch, starch syrup
Manninotriose	O- α -D-Glcp-(1 \rightarrow 6)-O- α -Glcp-(1 \rightarrow 6)-D-Glcp	Manna
Melczitose	O- α -D-Glcp-(1 \rightarrow 3)-O-B-D-Fruf-(2 \rightarrow 1)- α -D-Glcp	Manna, neclar
Neokestose	O-B-D-Fucp-(2 \rightarrow 6)-O- α -D-Fruf-(1 \rightarrow 2)-B-D-Fruf	Product of saccharase action on saccharose as a substrate
Panose	O- α -D-Glcp-(1 \rightarrow 6)-O- α -D-Glcp-(1 \rightarrow 4)-D-Glcp	Degradation product of amylopectin, honey
Raffinose	O- α -D-Galp-(1 \rightarrow 6)-O- α -D-Glcp-(1 \rightarrow 2)-B-D-Fruf	Sugar beet, sugar cane, widely distributed in plants
Umbelliferose	O- α -D-Galp-(1 \rightarrow 2)-O- α -D-Glcp-(1 \rightarrow 2)-B-D-Fruf	Umbelliferase roots
Tetrasaccharides		
Maltotetraose	O- α -D-Glcp-(1 \rightarrow 4)-O- α -D-Glcp-(1 \rightarrow 4)-O- α -D-Glcp-(1 \rightarrow 4)-D-Glcp	Starch syrup
Stachyose	O- α -D-Galp-(1 \rightarrow 6)-O- α -D-Galp-(1 \rightarrow 6)-O- α -D-Glcp-(1 \rightarrow 2)-B-D-Fruf	
Higher oligosaccharides		
Maltopentaose	[O- α -D-Glcp-(1 \rightarrow 4)] ₂ -D-Glcp	Starch syrup
α -Schardinger-Dextrin, Cyclohexaglucan (α , 1 \rightarrow 4)		Growth of
β -Schardinger-Dextrin, Cycloheptaglucan (α , 1 \rightarrow 4)		<i>Bacillus macerans</i>
γ -Schardinger-Dextrin, Cyclooctaglucan (α , 1 \rightarrow 4)		



شكل رقم (٦): المشابهات الفراغية للسكريات الكيتونية والسكريات الالدهيدية اليمينية

الخواص العامة للسكريات البسيطة

١ - الصفات الهيجروسكوبية والذوبان Hygroscopicity and solubility

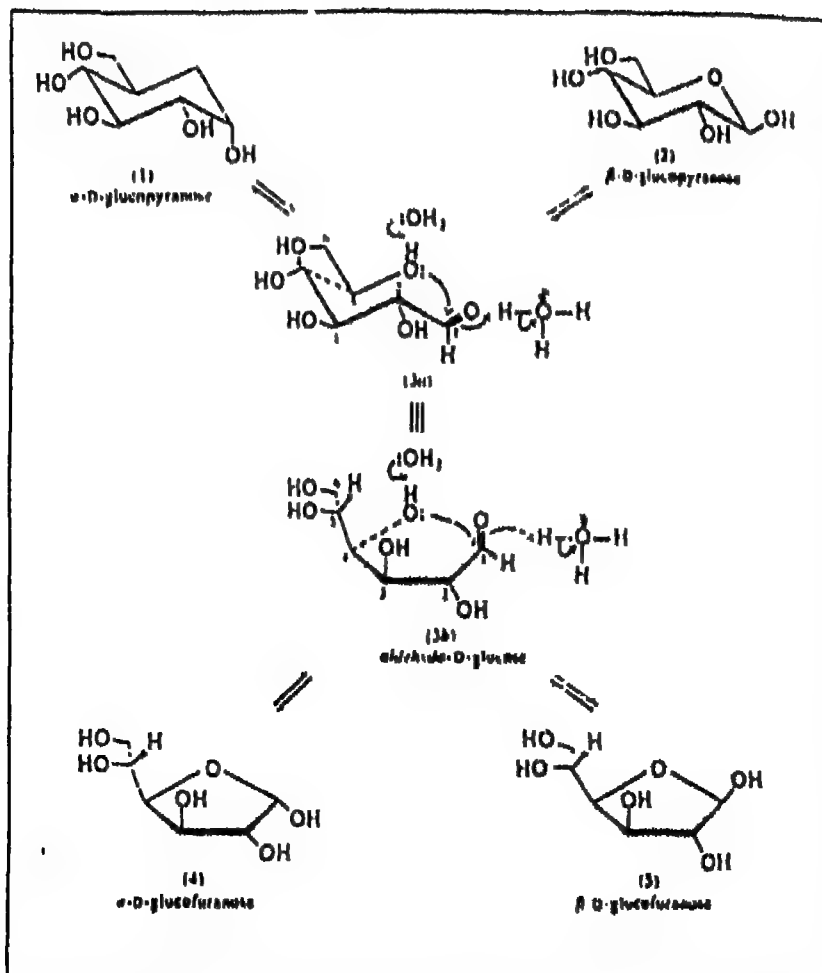
يختلف الامتصاص الرطوبى للسكريات ويعتمد على تركيب السكر Sugar structure وجود المشابهات isomers present نقاوة السكر Sugar purity. وتذوب السكريات الأحادية والاوليجوسكريدات جيدا فى الماء بينما تختلف المشابهات فى درجة ذوبانها، كما تذوب السكريات الأحادية بدرجة بسيطة فى الايثانول فى حين أنها غير قابلة للذوبان فى المذيبات العضوية مثل الإيثير والكلوروفورم والبنزين.

٢ - الدوران النوعى Optical rotation , Mutarotation

نظرا لاحتواء جزيء السكر الأحادى على مجاميع فعالة، يحدث تفاعل بينها ويتحول الجزيء الى صورة حلقية خماسية Furanose (مشتقة من مركب الفيوران Furan) أو حلقة سداسية Pyranose (مشتقة من مركب البيوران Puran) وتظهر مجموعة هيدروكسيل الهيمى استيالى hemiacetal نتيجة لهذا التحور ويتكون مشابهان جديدان هما المشابه ألفا α . والمشابه بيتا β وبذلك يزيد عدد المشابهات الفراغية بمقدار الضعف، وفى المحاليل المائية للسكريات التى تحتوى على مجموعة هيدروكسيل الهيمى استيالى الحرة تحدث ظاهرة الـ mutarotation، وقد أثبتت الأبحاث أن محلول الجلوكوز على درجة حرارة الغرفة يحتوى على خمس صور متزنة تختلف فى تركيبها، ويعتمد قياس تركيز السكر بالطرق البولاريمترية على درجة انحراف الضوء المستقطب نتيجة وجود ذرات الكربون غير المتناسقة فى الجزيء والتى يتناسب قيمتها مع التركيز ويوضح الشكل رقم (٧) حدوث ظاهرة الـ mutarotation فى الجلوكوز.

ويمكن تقدير معامل الدوران النوعى $[\alpha]$ Specific rotation

constant باستخدام المعادلة التالية:



شكل (V)؛ ظاهرة التـ Mutarotation في الجلوكوز .

$$\left[\alpha \right]_{\lambda}^{\alpha . t} = \frac{100}{L C}$$

حيث L هو طول الأنبوبة بالديسيمتر، C التركيز للسكر، α هي زاوية دوران المحلول بالبولاريميتر. ويعتمد الدوران الضوئي على درجة الحرارة وطول الموجة الضوئية.

٣- الخواص الحسية Sensory properties

تعتبر السكريات الأحادية والاوليجوسكريدات والسكريات الكحولية المناظرة لها ذات طعم حلو Sweet، بينما سكر بيتا مانوز اليميني B D mannose ذو طعم لاذع كذلك بعض الاوليجوسكريدات مثل سكر Gentobioses. وجدير بالذكر فإن أهم المحليات هي السكروز Sucrose وشراب النشا Starch syrup (مخلوط من الجلوكوز المالتوز والمالتواوليگو سكريدات) والجلوكوز Glucose. وهناك أيضا من المحليات السكر المحول invert sugar، الفركتوز fructose، الكحولات السكرية Sugar alcohols، اللاكتوز Lactose، شراب الفركتوز والجلوكوز fructose glucose syrup. وتختلف السكريات في درجة جودة وحلاوة وكثافة أو تركيز الطعم الناتج، ويمكن تقدير درجة الحلاوة بالمقارنة بدرجة حلاوة السكروز كمرجع. ويوضح الجدول رقم (١٠) درجات الحلاوة النسبية للسكريات الأحادية بالنسبة للسكروز. وتعتمد درجة الحلاوة للطعم على عدة عوامل منها: نوع السكر درجة الحرارة رقم الحموضة مدى وجود شوائب مصاحبة.

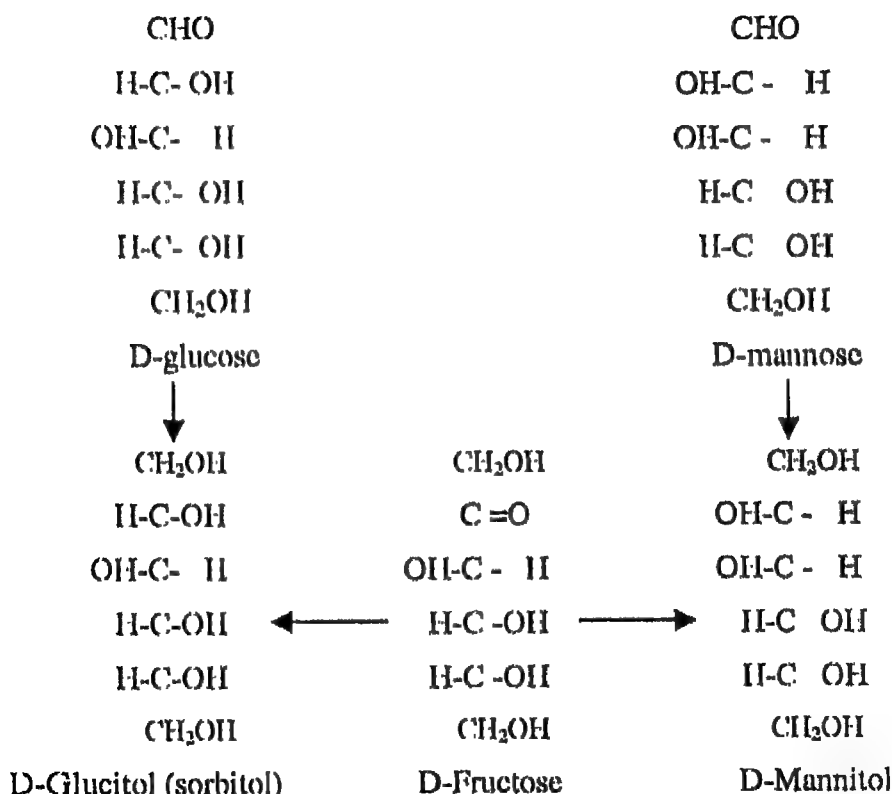
وبصفة عامة فإن تركيب وتركيز المادة المحلية يمكن أن تحدد بدرجة كبيرة الخواص الحسية المثلى للمنتج الغذائي.

جدول رقم (١٠): درجات الحلاوة النسبية للسكريات والكحولات السكرية بالنسبة للسكر

Sugar/ sugar alcohol	Relative sweetness	Sugar/ Sugar alcohol	Relative Sweetness
Saccharose	100	D Mannitol	60
Galactitol	41	D Mannose	50
D-Fructose	114	Raffinose	32
D-Galactose	63	D-Rhamnose	33
D-Glucose	69	D Sorbitol	51
Invert sugar	95	Xylitol	102
Lactose	39	D Xylose	67
Maltose	46		

٤ - تفاعلات الاختزال Reduction reactions

تختزل السكريات الأحادية إلى الكحولات المقابلة بواسطة NaBH_4 ويشق اسم الكحول الناتج من اسم السكر المتفاعل وذلك باستبدال المقطع ose أو ulose بالمقطع itol ويعتبر السكر الكحولى زيليتول Xylitol من أهم السكريات فى التصنيع الغذائى، وجدير بالذكر فإن السكريات الكحولية مثل D, L. mannitol, D, L. altritol, L. glucitol تستخدم كاستبدالات فى الخلطات الغذائية وذلك لتقليل درجة النشاط المائى فى الأغذية متوسطة الرطوبة وكمواد مليئة Softeners أو مواد مثبطة للتبلور crystallization inhibitors وكذلك كمواد محسنة لخواص الاسترجاع فى الأغذية المجففة.

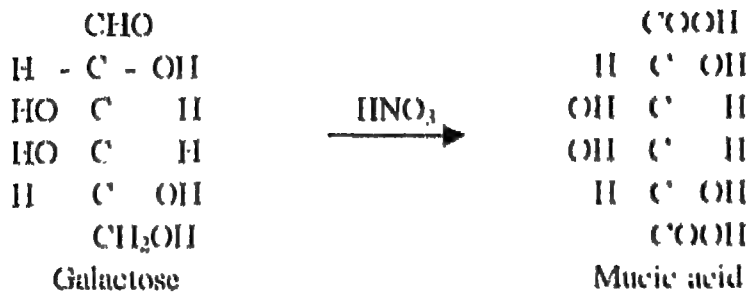


تفاعلات الاختزال في السكريات الأحادية

٥- تفاعلات الأكسدة Oxidation reactions

تتأكسد الألدوزات aldoses إلى الأحماض الألدونية المقابلة aldonic acids بواسطة ماء البروم في وسط متعادلة أو قلوي ، وتتأكسد الصورة β -pyranose بدرجة أسرع من الصورة α -pyranose ويكون ناتج الأكسدة مركب Lactone σ . ويشترك اسم المركب باستبدال المقطع ose بالمقطع onic acid.

ويتأكسد السكر بواسطة العوامل المؤكسدة القوية مثل حمض النتريك حيث تتأكسد المجموعة الألدهيدية الأولى ومجموعة الهيدروكسيل الطرفية ويتكون مركب ثنائي الكربوكسيل.



وتوجد عدد من الأحماض السكرية في الطبيعة وبعضها يعتبر مكون للسكريات العديدة وذات أهمية في التصنيع الغذائي كمادة مكونة للجل gel forming أو مواد عوامل تكوين القوام thickening agents مثل البكتين Pectins.

٦- التفاعل في وجود الأحماض والقلويات

تعتبر السكريات الأحادية ثابتة نسبياً في وسط ذي مدى من رقم الـ pH ما بين ٣ - ٧. وعند معادلة المحلول السكري بحمض معدني (حمض هيدروكلوريك أو كبريتيك) تتكون بعض النواتج نتيجة تكسير السكر. ويختلف لون هذه المركبات على حسب ظروف التفاعل (مثل تركيز الحمض ودرجة الحرارة) ويظهر لون غامق واسوداد ويرجع ذلك إلى تكون مركب غير ذائب " دوبال humus " يحتوي على نسبة مرتفعة من الكربون. ويستخدم هذا التفاعل في التمييز بين السكر الكيتوني والسكر الألدهيدي ففي حالة السكر الكيتوني تتكون حلقة لونها وردي بني بسرعة عند سطح الانفصال بينما لا يحدث ذلك في حالة السكر الألدهيدي ويستغرق التفاعل في هذه الحالة وقتاً طويلاً.

وتتفاعل السكريات الأمينية مع جواهر كشافة معينة في الوسط القلوي وتنتج مشتقات حلقة غير متجانسة (كروموجين) والتي يمكن تكثيفها مع جواهر معين فيتكون لون مميز. ويعتبر مركب 2-methylpyrrole هو الكروموجين الأساسي والمسبب للون بعد تكثيفه مع جواهر ارليش Ehrlich.

٧- الكرملة Caramelization

تعتبر كرملة السكريات تفاعلات اغمقاق لا إنزيمى يحدث فى غياب المركبات النتروجينية، وهو يختلف عن تفاعلات ميلارد Maillard reactions الذى يتطلب بالضرورة وجود مركبات نيتر وجينية وأحماض أمينية. وعملية الكرملة تحدث نتيجة تسخين السكريات فى غياب الماء.

وتتم عملية الكرملة على ثلاث مراحل مميزة يفصل كلاً منها فاصل زمنى، وفى كل مرحلة تتكون مركبات تكرمل معينة مثل صبغة Caramelan التى تذوب فى الماء والكحول ولها طعم مر، وصبغة Caramelene التى تذوب فى الماء فقط، وكما ذكر فإن نواتج عملية الكرملة مركبات ملونة بنية مصحوبة بروائح ونكهة مميزة.

٨- التفاعل مع المركبات الأمينية Reaction with amino compounds

تعتبر تفاعلات تكوين الـ N- glycosides ضمن تفاعلات ميلارد أو تفاعلات التلون اللا إنزيمى non-enzymatic browning reactions. وتحدث هذه التفاعلات فى الظروف الآتية:

- تفاعل السكريات المختزلة مع البروتينات أو الببتيدات أو الأحماض الأمينية أو الأمينات.
- التسخين لدرجات حرارة مرتفعة.
- درجة نشاط مائى منخفض.
- السكريات المتفاعلة تنحصر أساساً فى الجلوكوز، الفركتوز، مالتوز، لاكتوز، بنتوزات مختزلة.

وتؤدى تفاعلات التلون فى الأغذية إلى عدة تأثيرات يمكن إيجازها فيما يلى:

- ١- صبغات التلون البنى Brown pigments مثل صبغة الميلانويدين melanoidins والتى تحتوى على كميات متغيرة من النتروجين وتختلف فى الوزن الجزيئى وتذوب فى الماء. وتفضل تفاعلات التلون فى بعض المنتجات الغذائية والمعاملات التكنولوجية مثل الـ baking .

roasting ولتكنها غير مرغوبة فى الأغذية ذات اللون الضعيف مثل الألبان المكثفة، وشورية الطماطم

٢- المركبات الطيارة و التى تسبب الرائحة والنكهة المميزة، فإن تفاعلات ميلارد تسهم فى تكون الرائحة المرغوبة فى معاملات frying , roasting , baking.

٣- مواد النكهة خاصة المرة bitter substances تسبب طعماً غير مقبول كما فى الأسماك و اللحوم المشوية.

٤- المركبات ذات الصفة الاختزالية العالية يمكن أن تؤثر على ثبات الأغذية بالنسبة للفساد التأكسدى.

٥- يحدث فقد فى الأحماض الأمينية الأساسية مثل السيستين Cysteine والميثيونين methionine.

٦- تتكون مركبات ذات خواص تحويلية ودوران ضوئى mutagenic.

٧- التفاعلات التى تحدث بين مركبات الفسادهى كاربونيل مثل الـ deoxyosones التى تتسبب فى تفاعلات ميلارد وبين الأحماض الأمينية و التى تسمى بتفاعلات Strecker، وهذه تحدث فى الأغذية المرتفعة فى محتواها من الأحماض الأمينية الحرة وتحت ظروف شديدة مثل الحرارة العالية أو تحت ضغط منتج الدهيدات ومسببة رائحة مميزة للمنتج الغذائى.

ويمكن تثبيط تفاعلات ميلارد وذلك بخفض قيمة رقم الحموضة والمحافظة ما أمكن على انخفاض درجات الحرارة وانخفاض الرطوبة خلال معاملات التصنيع والتخزين كذلك استخدام سكريات غير مختزلة، كما أن السلفيت يثبط تفاعلات ميلارد أيضا عند تجفيف الأغذية.

٩- الأسترة Esterifation

تتفاعل السكريات الأحادية مع مجاميع الاسيل وتسمى العملية بالأستلة Acetylation فى حالة التفاعل مع الاسيتيك انهيدريد فى وجود محلول بيريدين. وتتواجد استرات السكريات الأحادية فى الطبيعة وتعتبر استرات

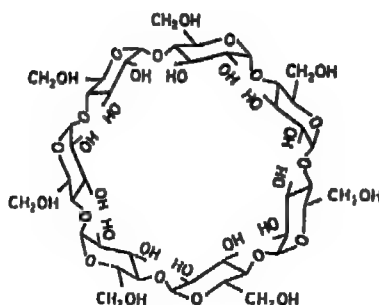
حمض الفورسفوريك مركبات وسطية مهمة فى عمليات التمثيل حيث تكون استرات حمض الفوسفوريك بعض مركبات السكريات العديدة polysacharids. ويمكن إنتاج استرات السكريات أو استرات السكريات الكحولية مع أحماض دهنية طويلة السلسلة الكربونية وهذه المركبات ذات أهمية كمواد ذات نشاط سطحى ذات الاستخدامات المتنوعة فى معاملات التصنيع الغذائى.

يعتبر مركب B- cyclodextrin من أهم الاوليگو سكريات ويتكون من سبع وحدات جلوكوز ويتميز بأنه غير هيجروسكوبى non-hygroscopic وذو حلاوة بسيطة، كما أن شكل الجزيء أسطوانى ويستخدم فى التصنيع الغذائى كمادة مناسبة لتثبيت الفيتامينات Stabilizing vitamin agent ومركبات الرائحة aroma substances ومواد لمعادلة الطعم للمركبات المرة.

السكريات العديدة Polysacharids

تتركب السكريات العديدة من وحدات من السكريات الأحادية ترتبط مع بعضها البعض بروابط جليكوزيدية Glycoside linkages، وبالتالي فإن السكريات العديدة عبارة عن بوليمرات polymers تتكون من أكثر من ١٠ وحدات من السكر الأحادى، وقد تكون هذه البوليمرات متجانسة أى تحتوى على نوع واحد من السكر الأحادى كوحدة تركيبية فيسمى homoglucons وقد تكون غير متجانسة تحتوى على أكثر من نوع من السكر الأحادى كوحدة تركيبية فتسمى heteroglucons. كما أن وحدات السكر الأحادى قد تكون فى شكل سلسلة مستقيمة Linear chain كما فى السليلوز cellulose والأميلوز amylose أو فى شكل سلاسل متفرعة branched chain كما فى الأميلوبكتين amylopectin والجليكوجين glycogen والجواران guaran. وتتكون السكريات العديدة الموجودة فى الطبيعة من وحدات يصل عددها من ١٠٠ وحدة إلى عدة آلاف من وحدات السكر الأحادى، وتلعب

هذه السكريات العديدة دوراً هاماً في تحديد الصفات الريولوجية للأغذية مثل صفات الصلابة اللزوجة والقرمشة إلخ. وتقترب السلاسل من بعضها في حالة الجزيئات الخطية المتجانسة كما في حالة السليلوز حيث ترتبط في خطوط متوازية بما يؤدي إلى تكوين مناطق بلورية في الجزيء لا تساهم في تكوين روابط هيدروجينية.



شكل (٨) : التركيب البنائي للبيتاسيكلودكسترين B-cyclodextrin

ولذا تكون غير ذائبة في الماء، وجدير بالذكر فإن السكر العديد يحتوى بالإضافة إلى ذلك، على مناطق لا بلورية يمكنها تكوين روابط هيدروجينية تكون أقل ثباتاً.

ومن أهم السكريات العديدة في الأغذية النشا Starch الجليكوجين glycogen، السليلوز Celullose، الهيمى سليلوز hemicellulose، البنتوزان pentosan، الدكستريانات الحلقية cyclodextrin، البولى دكستروز polydextrose، المواد البكتينية pectic substances، الصمغ gums، السليلوز المحور modified cellulose، النشا المحور modified starch الألياف fibers.

ويوضح الجدول رقم (١١) أمثلة للاستخدامات الغذائية للسكريات
العديدة.

وتعتبر السكريات العديدة ذات أهمية كبيرة لعدة أسباب وهي:

١- مصدر المكونات الغذائية الأكثر استهلاكاً مثل الأميلوز والأميلوبكتين
والتي تعتبر المكونات الرئيسية للحبوب النشوية والبقوليات.

٢- تعتبر مخزن السكريات الأحادية في الحيوانات مثل الجليكوجين.

٣- تعتبر المادة الأولية للتفاعلات الإنزيمية أو التحليل الإنزيمي.

٤- مواد ذات أهمية تكنولوجية في التصنيع الغذائي كمواد جيلية gelling
agents أو مواد ثخانة أو قوام thickness agents مثلاً أو مثبتات
للمستحلبات emulsion stabilizers مواد تغطية coating agent
أو مواد مالئة في الوجبات الغذائية.

٥- السكريات العديدة تكون المواد المسؤولة عن تكوين جدر الخلايا في
النباتات (السليلوز) أو الهيكل في المفصليات (الكيتين Chitin)

٦- مركبات الجلوكوزامين جليوكانات glucosaminoglycans وهي
جليكوبروتين وتدخل في تكوين السوائل الحيوية في الأعضاء الحيوانية.

٧- السكريات العديدة مواد ترتبط بالماء Water binding substances
مثل الأجار البكتين اللجينات في النبات ومثل الميوكو بولى سكريد
في الحيوان.

جدول رقم (١١) استخدامات السكريات العديدة في مجال الأغذية

Area of application/food	Suitable polysaccharides
Stabilization of emulsions/suspensions in condensed milk and chocolate milk	Carrageenan, algin, pectin, carboxymethylcellulose
Stabilization of emulsions in coffee whiteners, low-fat margarines	Carrageenan
Stabilization of ice cream against ice crystal formation, melting, phase separation; improvement of consistency (smoothness)	Algin, carrageenan, agar, gum arabic, gum tragacanth, xanthan gum, guaran gum, locust bean flour, modified starches, carboxymethylcellulose, methylcellulose
Water binding, improvement of consistency, yield increase of soft cheese, cream cheese, cheese preparations	Carrageenan, agar, gum tragacanth, karaya gum, guaran gum, locust bean flour, algin, carboxymethylcellulose
Thickening and gelation of milk in puddings made with and without heating, creams; improvement of consistency	Pectin, algin, carrageenan, guaran gum, locust bean flour, carboxymethylcellulose, modified starches
Water binding, stabilization of emulsions in meat products (corned beef, sausage)	Agar, karaya gum, guaran gum, locust bean flour
Jellies for meat, fish, and vegetable products	Algin, carrageenan, agar
Stabilization and thickening, prevention of syneresis, freeze-thaw stability of soups, sauces, salad dressing, mayonnaise, ketchup; -fat and low-starch products	Gum tragacanth, algin, karaya gum, xanthan gum, guaran gum, locust bean flour, carboxymethylcellulose, propylene glycol alginate, modified starches
Stabilization of protein foam in beer, whipped cream, meringues, chocolate marshmallows	Algin, carrageenan, agar, gum arabic, karaya gum, xanthan gum
Prevention of starch retrogradation in bread and cakes, water binding in dough	Agar, guaran gum, locust bean flour, carrageenan, xanthan gum
Thickening and gelation of fruit pulp (confiture, jams, jellies, fruit pulp for ice cream and yoghurt)	Pectin, algin
Gelation of jelly candies, jelly beans, glaze, icing, water-dessert jellies	Pectin, algin, carrageenan, agar, gum arabic, modified starches
Sediment stabilization in fruit juices,	Algin, pectin, propylene glycol alginate, gum arabic, xanthan gum, guaran gum, methylcellulose
Stabilization of powdery aroma emulsions, encapsulation of aroma substances	Gum arabic, gum ghatti, xanthan gum.

المصدر: Belitz , Grosch (1999)

٨- تعتمد الخواص الوظيفية Functional properties للسكريات العديدة على الاختلافات فى الخواص والصفات الطبيعية والتركيب الكيميائى لها، فهى توجد فى صورة غير قابلة للذوبان insoluble forms مثل السليلوز كما يوجد منها الصورة القابلة للذوبان وذات القوى الانفصالية swelling power سواء فى الماء الساخن أو البارد مثل النشا وصمغ الجوار، كما أن بعض المركبات تعطى محاليل ذات لزوجة منخفضة فى التركيزات العالية منها مثل الصمغ العربى أو تعطى محاليل مرتفعة اللزوجة فى التركيزات المنخفضة مثل صمغ الجوار.

٩- تعتمد خواص السكريات العديدة على نوعية تركيب هذه السكريات هل هى ذات سلسلة مستقيمة أو متفرعة نوع الرابطة الجليكوزيدية الوزن الجزيئى ومثال على ذلك خواص اللزوجة تختلف من سكر عديد إلى آخر، وبمقارنة لزوجة محاليل متساوية التركيز وتحتوى على أنواع من البولى سكريد متساوية الوزن الجزيئى نجد أن محاليل السكريات العديدة ذات السلاسل المتفرعة أقل لزوجة من مثيلتها ذات السلاسل المستقيمة، وبالتالي فإن السكريات العديدة ذات السلاسل المستقيمة تعطى لزوجة وحجماً أعلى.

١٠- تتميز السكريات العديدة ذات السلاسل المتفرعة بميل أقل للترسيب عن السكريات الأخرى.

١١- السكريات العديدة ذات مجاميع الكربوكسيل مثل البكتين والألجينات والكربوكسى ميثيل سليلوز تكون ذات قابلية عالية للذوبان فى وسط متعادل أو قاعدى من رقم الـ pH، وتكون الجزيئات سالبة الشحنة لوجود مجموعة الكربوكسيل وذات قوة تنافرية، ويلاحظ ارتفاع لزوجة المحلول ويتوقف ذلك على رقم الـ pH، كما أن القوة الجيلية تحدث عند رقم pH مساو أو أقل من ٣.

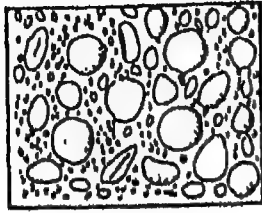
النشا Starch

يعتبر النشا بوليمر متجانس الوحدة النباتية فيه هو الجلوكوز d-glucose وهو الصورة الكربوهيدراتية المخزنة في النبات ويوجد في الطبيعة على صورة حبيبات Granules محددة الشكل والأبعاد ويمكن تمييزها مجهرياً. ويعتبر النشا من أهم المصادر الكربوهيدراتية لتغذية الإنسان.

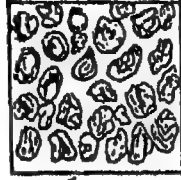
ويتكون النشا من الأميلوز amylose (وهو بوليمر ذو سلسلة مستقيمة من وحدات الجلوكوز ترتبط مع بعضها بالرابطات الجليكوزيدية من النوع α -1-4) ومن الأميلوبكتين amylopectin (والتي ترتبط فيها وحدات الجلوكوز بالرابطات الجليكوزيدية α -1-4 وترتبط عند نقط التفرعات برابطات جليكوزيدية α -1-6).

وتتفاوت عدد وحدات البوليمر المكون لجزء النشا تبعاً لمصدر النشا وفي معظم النشويات الشائعة مثل الذرة والأرز والبطاطس فإن الأميلوز يشكل ١٧ % من تركيب الجزء الكلى، بينما في حالة نشا البسلة والذرة الشمعية يحتوى النشا على ٧٥ % أميلوز.

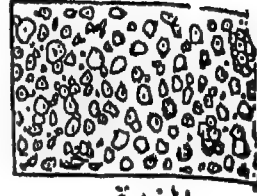
وبوضح الجدول رقم (١٢) خواص وتركيب حبيبات النشا المختلفة.



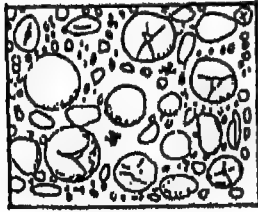
القمح



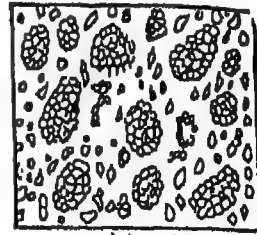
تابيوكا



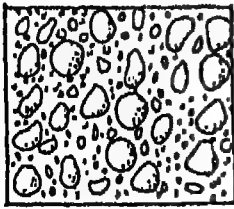
الذرة



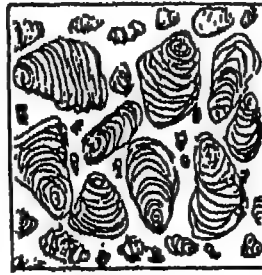
الراي



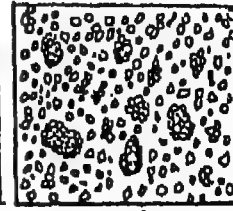
الشوفان



الشعير



البطاطس



الأرز

شكل (٩): الأشكال المجهرية لبعض حبيبات النشا من مصادر مختلفة .

جدول رقم (١٢): خواص وتركيب حبيبات النشا المختلفة

Source	Shape ^a	Dia- meter (μm)	Cary- stalin- ity(%)	Gela- tina- tion temp. (°C)	Sweet- ing at 95°C ^b	Amylose		Amylopectin	
						Perc- entage (%) ^c	Poly- meris- ation degree	Iodine bind- ing const ^d	Poly- meri- zation degree ^e
Cereal									
Wheat	l,p	2-38	36	53-65	21	26-31	2100	0.21	19-20
Rye	l	12-40		57-70		28		0.74	26
Barley	l	2-5		56-62		22-29	1850		26
Corn	p	5-25		62-70	24	28	940	0.91	25-26
Amylomaize			20-25	67-87		52-80	1300	0.11	23
	p		39	63-72	64	0-1			20-22
Waxy corn									
Oats		5-15		56-62		27	1300		20
Rice	p	3-8	38	61-78	19	14-32		0.59	
Waxy rice				55-65	56	1			
Millet	p,s	4-12		69-75 ^f	22 ^g				
Sorghum	p,s	4-24		68-74	49	21-34			
Waxy sorghum									
Legumes									
	s,o	17-31		64-67		32-34	1800	1.03	23
Horsebean									
Smooth pea	n(si)	5-10		57-70 ^h		33-35	1300	1.66	26
Wrinkled pea	n(c)	30-40				63-75	1100	0.91	27
Roots and rubers									
Potato	c	15- 100	25	58-66		23	3200	0.58	24
Cassava	sem- s,s	5-35	38	52-64		17		1.06	

المصدر: Belitz , Grosch (1999)

a: l = lenticular, p = polyhedral, s = spherical, o = oval, n = kidney-shaped, el = elliptical, si = simple, c = compound.

b: Weight of swollen starch, based on its dry weight; loss of soluble polysaccharides is considered.

c: Based on the cum of amylose and amylopectin.

d: mg iodine/100 mg starch.

e: Cleavage degree of polymerization, determined by degradation of branches with pullulanase or isomylase.

f: Tapioca.

g: Millet.

h: Pea.

ويمكن فصل الأميلوز عن الأميلوبكتين بعملية جلتنة للنشا في الماء على درجة حرارة مرتفعة مع ضغط وتتأثر عملية الجلتنة بعدة عوامل مثل الـ pH معدل التسخين وجود أملاح وجود سكريات أخرى.

ومن الظواهر المهمة ظاهرة التجلد Retrogradation والذي يعتبر الأميلوز هو المكون المسؤول عن حدوثها وتحدث هذه الظاهرة بإجراء تبريد بطيء لعجينة النشا كما أن التجميد يؤدي إلى الإسراع الشديد لعملية التجلد حيث إنه بعد الإذابة تتكون كتلة عجينية تفقد كمية كبيرة من الرطوبة بمجرد الضغط الخفيف عليها، وتجدر الإشارة إلى أن ظاهرة بيتات الخبز Staling تعزى إلى حدوث ظاهرة التجلد للنشا ويزداد معدل التجلد عند درجات الحرارة المنخفضة، كما أن التجميد يثبط حدوث عملية التجلد في الخبز وبالتالي يمنع ظاهرة البيتات.

ويعتبر النشا من أهم المكونات المستخدمة في التصنيع الغذائي كمواد رابطة binding و مواد مكسبة للقوام thickening agents ويستخدم في إنتاج البودنج Pudding والمرقة Soups وصلصلة التوابل Sauce ووجبات أغذية الأطفال و infant diets، المايونيز mayonnaise وغير ذلك. ويعتبر نشا الذرة Corn starch أهم النشويات الغذائية المستخدمة في هذا المجال وتستخدم طبقة الأميلوز كمادة واقية للفاكهة المجففة حيث تمنع التصاقها، كما أن معاملة المقلبات بالأميلوز يقلل قابليتها للأكسدة، هذا بالإضافة إلى أن طبقات الأميلوز الرقيقة amylose films يمكن استخدامها كأغلفة غذائية فسي تعبئة الأغذية، ولا يقل الأميلوبكتين أهمية حيث إنه يستخدم كمادة مثبتة Stabilizer أو مادة مكسبة للقوام thickener.

ويوضح الجدول رقم (١٣) الاستخدامات الغذائية للأميلوبكتين ومشتقاته.

جدول رقم (١٣): الاستخدامات الغذائية للأميلويكتين

Starch	Utilization
Unmodified waxy starch (also in blend with normal starch and flours)	Salad deressing, sterilized canned and frozen food, soups, broth, puffed cereals, and snack food
Pregelatinized waxy starch or isolated amylopectin	Baked products, paste (pate) fillings, sterilized bread, salad dressing, pudding mixtures
Thin boiling waxy starch	Protective food coatings
Cross-linked waxy starch	Paste fillings, white and brown sauces, broth, sterilized or frozen canned fruit, puddings, salad dressing, soups, spreadable cream products for sandwiches, infant food
Waxy starch, hydroxypropyl ether	Sterilized and frozen canned food
Waxy starch, carboxymethyl ether	Emulsion stabilizer
Waxy starch acetic acid ester	Sterilized and frozen canned food, infant food
Waxy starch succinic- and adipic acid esters	Sterilized and frozen canned food, aroma encapsulation
Waxy starch sulfuric acid ester	Thickening agent, emulsion stabilizer, ulcer treatment (pepsin inhibitor)

المصدر: Belitz , Grosch (1999)

النشا المحور Modified starch

يمكن توظيف خواص النشا ومشقاته بعدة طرق طبيعية أو كيميائية لإنتاج أنواع مختلفة من النشا تلائم لاستخدامات وأغراض غذائية معينة، وتسمى هذه النواتج المعدلة بالنشا المحور.

١ - النشا المحور ميكانيكيا Mechanically damaged starch

عندما تتعرض حبيبات النشا للتكسير بعملية طحن وباستخدام ضغط فإن الجزء البللورى منها يزداد مؤديا إلى تحسين خاصية الانتشار dispersibility والقابلية للانتفاخ Swellability فى الماء البارد وتتنخفض درجة حرارة الجلتنة بمعدل ٥ ١٠ درجات وتزداد القابلية للتحليل الانزيمى وتجدر الإشارة إلى أن عجينة الخبز التى تحضر من دقيق يحتوى على نشا من هذا النوع فإن معدل امتصاص الماء يكون أسرع وأعلى كذلك يكون هدم الأميلوز أكبر .

٢ - النشا الميثوق Extruded starch

عند تسخين النشا على درجة حرارة ١٨٥ ٢٠٠ م فإنه يحدث تحلل جزئى الأميلوز وتحدث تغيرات كيميائية، ويتميز النشا الناتج بسهولة قابلية للانتشار وأفضل قابلية للذوبان كما يتصف بانخفاض اللزوجة. ولقد لوحظ احتواء هذا النوع على بعض من سكريات المالتوز ايسومالتوز والجينبتوز وسكر ١، ٦ انهيدروجلو كوبيراتوز.

٣ - الدكستريينات Dextrins

عند تسخين النشا المحتوى على رطوبة أقل من ١٥% وذلك لدرجة حرارة ١٠٠ ٢٠٠ م مع كميات بسيطة من عامل مساعد حامض أو قاعدي فإن ذلك يؤدي إلى تحلل للنشا اعتمادا على ظروف المعاملة. ويستخدم هذا النوع كمادة عازلة فى الحلويات adhesive أو كبدايل للدهون Fat substitutes.

٤- النشا سابق الجلتنة Pregelatinized starch

ويحضر ذلك النوع بتسخين معلق النشا إلى درجة حرارة الجلتنة ثم تجفيف المعلق على أسطوانات أفقية أو التجفيف بطريقة الرذاذ، والنشا الناتج يتميز بسرعة تشربه بالماء ويكون عجينة أو جيل عند التسخين، وهو يضيف صفات ال Thickening، ال Binding إذا أضيف إلى الأغذية التي لا يتم طحنها مثل البودنج، ويستخدم هذا النشا المحور في تجهيز أغذية الأطفال وفي أغراض الخبيز.

٥- نشا Thin boiling starch

يؤدي التحليل الحامضي الجزئي إلى إنتاج نشا لا يذوب في الماء البارد ولكنه يكون قابلاً للذوبان في الماء المغلي ويكون المحلول منخفض اللزوجة بالمقارنة بالنشا غير المعامل، كما أن ظاهرة الجلد retrogradation تكون بطيئة، وتستخدم هذا النوع من النشا كمواضع ثخانة Thickeners ومواد واقية protective films.

٦- إيثرات النشا Starch ethers

عندما يتفاعل ٣٠ ٤٠% من معلق النشا مع إيثيلين أكسيد ethylene oxide أو بروبيلين أكسيد propylene oxide في وجود وسط قلوي رقم الـ pH من ١١ إلى ١٣ فإنه تتكون مشتقات هيدروكسي إيثيل أو مشتقات هيدروكسي بروبيل ويمكن التحكم في درجة الاستبدال بضبط ظروف التفاعل. ويتميز هذا النوع بخواص انتفاخ جيدة وكذلك قابلية للذوبان بدرجة عالية، كما أن انخفاض درجة حرارة الجلتنة يزيد من ثبات النشا الناتج أثناء التجميد، ويستخدم هذا النوع من النشا كمواضع ثخانة thickener في الأغذية المبردة والأغذية المعلبة المعاملة بالتعقيم. كما أن تفاعل النشا مع المونوكلورو أسيد يؤدي إلى تكوين كربوكسي ميثيل نشا Carboxymethyl starch ويستخدم كمواضع ثخانة thickener ومواد مكونة للجيل gel forming agents.

٧- استرات النشا Starch esters

عندما يسخن النشا تسخيناً جافاً مع أحادي فوسفات صوديوم أو تری بیرو فوسفات القلوی على درجة ١٢٠ ١٧٥م تنتج استر مونو فوسفات النشا.

كما يمكن إنتاج استرات النشا للأحماض الدهنية ذات سلسلة كربونية ك٢٠-٢٢ وذلك بتسخين النشا مع الأحماض الدهنية الحرة أو أملاحها.

وتستخدم استرات النشا كمادة محسنة ومثبتة وكمواد thickener في منتجات المخابز، مساحيق الحساء، الصلصلة، البودنج، الأغذية المبردة، الأغذية المعلبة المعاملة حرارياً، كذلك يستخدم كمادة مغلفة واقية protective coating في الأغذية المجففة.

٨- النشا المحور بالروابط العرضية Cross Linked Starch

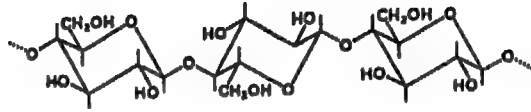
يمكن الحصول على هذا النوع من النشا بالتفاعل مع جواهر كشافة مثل صوديوم تری میتا فوسفات أو أوكس كلوريد الفوسفور أو ابيكلورو هیدرین أو مخلوط من أستیک انهیدرید مع أحماض دای كربوكسيل. وذلك في وجود قلوي كعامل مساعد ويؤدي هذا التفاعل إلى التحلولة دون حدوث تجزئ لحيبيبات النشا المطبوخة والمنتخة وبالتالي الإبقاء على اللزوجة مرتفعة في الوسط الحامضي وتحت قوة قص Shear force معينة.

٩- النشا المحور بالأكسدة Oxidized Starch

يمكن معالجة محلول النشا المعلق بمادة صوديوم هيبوكلوريد المؤكسد. على درجة حرارة أقل من درجة حرارة الجلتنة. والمنتج المتحصل عليه يحتوي على مجموعة كربوكسيل لكل ٢٥ ٥٠ وحدة جلوكوز، كما يلاحظ أن هذه المعاملة تقلل من اللزوجة وتزيد من درجة صفاء العجينة.

ويستخدم هذا النوع من النشا كمادة مغلفة للقوام الخفيف في زيوت السلطة Salad dressing وفي المايونيز mayonnaise كما يستخدم كمادة مثبتة للمستحلبات Emulsion stabilizer.

السليولوز Cellulose



شكل (١٠) : التركيب البنائي للسليولوز Cellulose

يعتبر السليولوز هو المكون الأساسى لجدر الخلايا النباتية والتي يتواجد مع الهيمى سليلوز والبكتين واللجنين. ونظرا لعدم وجود إنزيمات السليلولاز فى الجهاز الهضمى فى الإنسان فإن السليولوز مع بعض السكريات العديدة الأخرى تكون صعبة الهضم وتعمل كإلياف غذائية والتي تحافظ على حركة الأمعاء فى الإنسان.

ويتربك السليولوز من وحدات بيتا جلوكوبيرونو سيل β -glucopyranosyl ترتبط برابطة 1 \rightarrow 4 B، ويمكن لمجاميع الهيدروكسيل الموجودة على أطوال السلاسل تكوين روابط هيدروجينية بسهولة مما يؤدي إلى إضفاء سمة البلورية على الجزيء بدرجة معينة والمناطق البلورية تكون ذات قدرة محددة جدا لامتصاص الماء كما تؤدي عملية تسخين محاليل السليولوز إلى نقص الروابط الهيدروجينية التي يكونها الجزيء وكذلك انتفاخ السلاسل بدرجة أكبر بسبب نقص المحتوى البلورى.

ويلاحظ أن تجفيف الأغذية المحتوية على سليلوز مثل الخضراوات يؤدي إلى زيادة الخشونة Toughness وتقليل المطاطية plasticity وقوة الانتفاخ swelling power. ونظرا لارتفاع الوزن الجزيئى والتركيب

البللورى فإن السليلوز غير قابل للذوبان فى الماء وتقل القابلية للامتصاص
والذى يتوقف جزئيا على مصدر السليلوز.

يستخدم السليلوز فى تجهيز الأغذية المنخفضة السعرات وفى الـ
Salad dressing، والأيس كريم ويمكن زيادة كفاءة التشرب المائى
والقابلية للانتشار بإضافة السليلوز مع كميات بسيطة من كربوكسى ميثيل
سليلوز.

وتوجد مشتقات للسليلوز مثل ميثيل هيدروكسى بروبيل سليلوز
ميثيل إيثيل سليلوز كربوكسى ميثيل سليلوز، وهذه المشتقات تستخدم
كمثبتات للمستحلبات وتحسن قوام الرغوة مواد رابطة ومحسنة للقوام
لكثير من المنتجات الغذائية وتحسن خواص الثبات والاسترجاع والتشرب
للأغذية المجففة.

السكريات العديدة الأخرى

١- البكتين: بوليمر واسع الانتشار فى النباتات وينتج تجاريا من
قشور الموالح حيث تصل محتوى القشور حوالى ٢٠ % ٤٠ على أساس
الوزن الجاف يتركب البكتين من وحدات ألفا جلاكتورونيك ترتبط برابطة
4 → αl ما يحتوى الجزئ على سلاسل من سكر المانوز وكميات بسيطة
من D- galactan , arabinan كما ترتبط مجاميع الكربوكسيل فى سلسلة
حمض الجلاكتورونيك مع مجاميع ميثيل برابطة استرية. والبكتين ثابت فى
مدى من رقم الحموضة ٣ ٤ ويستخدم البكتين لتكوين الحالة الجيلية فى
الجلى والمربلاد، كما يستخدم كمادة مثبتة فى المشروبات.

٢- الأجار: يعتبر الأجار مخلوط من مركبات غير متجانسة معقدة من
السكريات العديدة والمركبات الأساسية فيها هى 3,6 anhydro α
galactopyranose , β D- galactopyranose ويتميز الأجار بأنه غير
قابل للذوبان فى الماء البارد، قابل للذوبان بدرجة بسيطة فى الإيثانول أمين
ولكنه يذوب فى الفورماميد formamide يترسب بواسطة الإيثانول
يذوب فى الماء الساخن يكون جل عند التبريد له نشاط استحلابى ومثبت.

٣- **الألجينات**: يتركب من وحدات سكر β -D-mannuronic وسكر α -L-gnluronic تربط بروابط 4 \rightarrow 1 والألجينات بوليمر ذو سلاسل مستقيمة ويذوب في الماء إذا كان في الصورة القاعدية (أى فى صورة أملاح) وتتأثر اللزوجة المتحصل عليها بالوزن الجزيئي، وعدد أيونات الملح فى الألجينات، ومن أهم المشتقات للألجينات هو بروبيلين جليكول الجينات ويكون جيل طرى ومطاطى وأقل هشاشة.

وتستخدم الألجينات كمواد مكونة للجل ومثبتة ومواد ثخانة أو مغلفة للقوام وعند إضافتها بتركيز. ٢٥. . ٥٠% تحسن قوام منتجات المخازن ومنتجات الألبان بالشيكولاتة تمنع تكوين البلورات الثلجية الكبيرة فى المثالجات القشدية خلال التخزين. كما أنها تستخدم فى عمل البودنج وجل الفواكه وتعمل على تحسين وثبات الرغوة فى عصائر الفاكهة.

٤- **الكاراجينانات Carrageenans**: وهى مخلوط معقد من سكريدات عديدة مختلفة، وتوجد عدة مشتقات من الكاراجينانات أهمها الصورة α carrageenan والصورة λ carrageenan وتتكون الصورة الأولى من مخلوط D- galactose ، ٦,٣ انهيدرو جلاكتوز واستر سلفات بنسبة ٦ : ٥ : ٧. وتزداد القابلية للذوبان فى الماء بزيادة محتوى الكاراجينان من السلفات وانخفاض محتواها من انهيدروجلاكتوز، وتعتمد اللزوجة المتحصل عليها على عدة عوامل منها نوع الكاراجينان الوزن الجزيئى درجة الحرارة وجود أيونات تركيز الكاراجينان.

ويستخدم الكاراجينتان فى التصنيع الغذائى ويتوقف ذلك على مدى القابلية لتكوين جل وزيادة لزوجة المحلول وتحسين ثبات المستحلبات.

٥- الصمغ العربى Gum arabic

الصمغ العربى عبارة عن إفراز أشجار الاكاسيا وهو عبارة عن ملح متعادل أو حامض ضعيف لمعقد سكر عديد يحتوى على أيونات الكالسيوم والمغنسيوم والبوتاسيوم ويتركيب الجزيء من سكريات الارابيوز والراموز والجلاكتوز وحمض الجلوكويورنيك.

ويستخدم الصمغ كمادة مانعة للتبلور وكمستحلب ويكون محاليل غروية لزجة وكمادة مثبتة في منتجات المخازن ويمنع فصل الدهون في منتجات الحلوى كما أنه يستخدم لتحسين ثبات الرغوة في المشروبات.

تحليل الكربوهيدرات Carbohydrates analysis

يعتمد تحليل الكربوهيدرات مثل أى عنصر غذائى آخر على ثلاث خطوات رئيسية تلتخص فى:

١- الاستخلاص Extraction.

٢- التفاعل والتقدير Reaction and determination.

٣- حساب النسبة المئوية Calculation

وأيضا مثل باقى المكونات الغذائية فإن التحليل يشمل نوعى التحليل الوصفى Qualitative analysis ويعنى التعرف على نوعية الكربوهيدرات بمشتقاتها المختلفة وتحديد نوع السكريات الموجودة بالعينة المختبرة وهل هى أحادية التسكر أو أوليجو أو عديدة، وهل هى الدهيدية أو كيتونية، وهل هى من النوع L- saccharides أو النوع D-saccharide وهل هى بيرانونز أو فيرانونز إلخ.

كذلك التحليل الكمي Quantitative analysis ويعنى تحديد وتقدير نسبة وتركيز العنصر الغذائى فى العينة المختبرة.

وتحليل الكربوهيدرات يعنى:

١- رسم صورة كاملة للكربوهيدرات فى العينة المختبرة من حيث تحديدها وصفيًا وكميًا.

٢- تتبع ودراسة التغيرات التى تحدث فى الكربوهيدرات وذلك فى الأغذية الطبيعية أو المصنعة سواء قبل أو بعد أو أثناء التخزين.

٣- كشف غش أو خلط الأغذية بالمواد الكربوهيدراتية.

٤- كشف مدى صلاحية الأغذية المحتوية على الكربوهيدرات ومشتملاتها للاستهلاك الأدمى ومدى تطبيق القوانين والتشريعات الغذائية والخاصة بالمواصفات القياسية.

تجهيز العينة واستخلاص الكربوهيدرات

Sample preparation and carbohydrates extraction

يعتمد تجهيز العينات لتقدير المواد الكربوهيدراتية فيها، على نوع المادة الغذائية المختبرة ونوع المواد الكربوهيدراتية المراد تحليلها وتقديرها. وذلك نظرا لطبيعة المكونات المختلفة والتي تكون مصاحبة للكربوهيدرات فى مصادرها الطبيعية كذلك التى تداخل هذه المواد المصاحبة فى التقدير.

وعموما فإنه يجب تجفيف العينة الغذائية قبل تقدير الكربوهيدرات فيها ويفضل استخلاص الكربوهيدرات فى العينات التى تم تقدير المحتوى الرطوبى فيها، وبعد تجفيف العينة يجب استخلاص المواد الليبيدية منها باستخدام مذيب عضوى (بتروليوم ايثير أو هكسان أو مخلوط من الكلورفورم والميثانول) حيث إن التخلص من الدهون يسهل من عملية استخلاص المواد الكربوهيدراتية.

ويتم استخلاص الكربوهيدرات البسيطة بواسطة محلول ايثانول ٨٠% ساخن مع كمية بسيطة من كربونات الكالسيوم تكون كافية لمعادلة الحموضة التى قد تكون موجودة بالعينة، ويتم الاستخلاص بإضافة محلول ٨٠% ايثانول إلى العينة فى دورق معيارى فى حمام مائى، وقد تجرى العملية على دفعات باستخدام جهاز سوكلت وتجميع الراشح فى دورق معيارى ويكمل الحجم بواسطة الكحول، أما فى الحالة الأولى فإنه يرشح ويستبعد الراسب. ويلاحظ أن الراشح أو المستخلص الكحولى للكربوهيدرات يحتوى على بعض المكونات الأخرى مثل العناصر المعدنية القابلة للذوبان: الصبغات، الأحماض العضوية، والأحماض الأمينية الحرة وبعض الببتيدات المنخفضة الوزن الجزيئى. ونظرا لأن السكريات الأحادية والاوليجوسكريات متعادلة بينما المواد المصاحبة لها تكون عادة مشحونة فإن هذه المواد يمكن التخلص منها واستبعادها بطرق الفصل بالتبادل الأيونى Ionexchange.

وكما سبق فإن المستخلص الكحولى للمواد الكربوهيدراتية تحتوى على بعض المواد المصاحبة التى قد تؤثر فى تقدير السكريات بالطرق المختلفة، فهناك المواد الملونة أو الصبغات والتى قد تتداخل مع الضوء النافذ خلال المحلول عند استخدام الطرق البولاريميتريية. وهناك أيضا التانينات والجليكوسيدات والأحماض الأمينية التى تظهر نشاطاً ضوئياً وتتداخل مع التقدير المطلوب.

وهناك الأحماض العضوية والأملاح التى تتداخل مع الدوران النوعى Specific rotation، كذلك هناك المواد الغروية مثل البروتينات التى قد تعيق تكوين راسب أكسيد النحاسوز فى طرق التفاعلات المختزلة، كما أن الطرق الحجمية أكثر حساسية لهذه المواد من الطرق الوزنية.

وعلى ذلك لا بد من إجراء عملية تنقية وترويق المستخلصات المواد الكربوهيدراتية واستخدام عوامل الترويق Clarifying agents وهناك مواد كثيرة تستخدم كمعامل ترويق مثل كريم الألومينا alumina cream الذى يستخدم غالباً فى المنتجات الغذائية عالية النقاوة كذلك المنتجات التى تحتوى على تركيزات عالية من الفركتوز مثل عسل النحل، وهناك خلاص الرصاص المتعادلة neutral lead acetate التى تستخدم للتخلص من حمض التانيك tannic acid ومن الأحماض العضوية والبكتينات والفلافونات وخلاص الرصاص القاعدية Basic lead acetate التى تقوم بتجميع الغرويات وترسيبها، كما تقوم بادمصاص المواد الملونة ولكنها تسبب قسوة للمحلول مما يؤثر على السكريات المختزلة وبالتالي التأثير على الدوران النوعى لهذه السكريات، وخلاص الرصاص القاعدية الجافة Dry basic lead acetate وهى تضاف فى صورة مسحوق إلى المستخلص السكرى وتكون أكثر فاعلية بالمقارنة إلى خلاص الرصاص المتعادلة كما توجد عوامل ترويق أخرى مثل حديدى سيانيد الزنك الذى يحضر من خلط حجمين متساويين من محلول خلاص الزنك ومحلول حديدى سيانيد البوتاسيوم وهو عامل ترويق جيد. كذلك هناك الفحم المنشط activated charcoal وهو عامل فعال ويستخدم فقط فى التحليلات النوعية Qualitative

analysis ونظرا لتداخل أملاح الرصاص مع تقدير السكريات بالطرق المختلفة فإنه يجب التخلص من الرصاص بإضافة أكسالات بوتاسيوم أو صوديوم لترسيب الرصاص الزائد فتحصل على محلول رائق شفاف يمكن الحصول عليه بإجراء عملية ترشيح، ويستخدم الراشح المتحصل عليه في إجراء التفاعلات الخاصة بتحليل المواد الكربوهيدراتية.

ويمكن استخلاص السكريات البسيطة بالماء المقطر سواء على البارد أو الساخن حيث يضاف وزنة من العينة الغذائية المختبرة مع حجم من الماء المقطر في دورق معيارى (تتوقف سعته على التركيز المتوقع من السكر فى العينة)، يضاف إلى الدورق كمية بسيطة من خلات الرصاص القاعدى مع الرج الجيد ثم الترشيح وإضافة أكسالات البوتاسيوم للتخلص من الرصاص الزائد ثم الترشيح للحصول على محلول رائق شفاف، وهذه الطريقة سهلة وبسيطة، ولكن يعاب عليها أن الاستخلاص بالماء يسمح بنشاط الإنزيمات المحللة.

تقدير الكربوهيدرات الكلية

تتأثر الكربوهيدرات بالحرارة والحامض ولهذا فهى حساسة للأحماض القوية ودرجات الحرارة العالية، وتحت هذه الظروف فإنه تحدث مجموعة من التفاعلات المعقدة تبدأ بتفاعل نزع جزيئات ماء، وباستمرار التسخين فى وجود الحامض المركز تتكون مشتقات الفيوران Furan derivatives التى تتكثف مع بعضها ومع مكونات أخرى لتتكون مركبات بنية وسوداء كما أنها تتكثف مع المركبات الفينولية مثل الفينول Phenol، والفا نافتول α -naphthol والاورسينول Orcinol كذلك تتكثف مع المركبات المحتوية على نيتروجين.

وأكثر التفاعلات شيوعا هو تفاعل التكتيف مع الفينول وهذه الطريقة بسيطة وسريعة وحساسة ودقيقة ومتخصصة للكربوهيدرات، كما أنها شائعة الاستخدام لتقدير الكربوهيدرات الكلية بما تشتمل من سكريات أحادية وأوليگو وعديدة حيث أن الأوليگو سكريدات وكذلك السكريات العديدة تتحلل فى وجود التسخين والحموضة المركزة متحولة إلى سكريات أحادية، كما تتميز الطريقة بأن الجواهر الكشافة متوافرة ورخيصة وثابتة، كما يتكون فى

التفاعل لون ثابت وتعتبر حدود الدقة والثقة في الطريقة بما يوازي ٢% ويقاس شدة اللون المتكون بالطرق الاسبكتوفوتومترية على طول موجي ٤٩٠ نانومتر، كما يمكن حساب تركيز السكر في العينة من استخدام منحنى قياسى Standard curve من تفاعل تركيزات متدرجة من محلول جلوكوز قياسى مع الفينول في وجود حمض كبريتيك مركز بحيث تكون التركيزات المستخدمة من محلول الجلوكوز في حدود تركيز العينة المختبرة المراد قياس تركيز السكر فيها، ويلاحظ أنه إذا كانت تركيزات المنحنى القياسى في مدى أعلى من التركيز المتوقع في العينة المختبرة، يمكن إجراء التخفيف المناسب.

وتقسم الطرق العامة لتقدير المواد الكربوهيدراتية إلى أربعة أقسام رئيسية هي:

- | | |
|-------------------------|--------------------------|
| Physical methods | ١- الطرق الطبيعية |
| Densitometric methods | أ تقدير الكثافة |
| Optical methods | ب . الطرق الضوئية |
| Chromatographic methods | ج- الطرق الكروماتوجرافية |
| Chemical methods | ٢- الطرق الكيميائية |
| Reducing methods | أ الطرق الاختزالية |
| Colorimetric methods | ب- الطرق اللونية |
| Enzymatic methods | ٣- الطرق الإنزيمية |
| Microbiological methods | ٤- الطرق الميكروبيولوجية |

وتعتمد الطرق الطبيعية المستخدمة في التحليل الوصفى والكمى للكربوهيدرات على استخدام الخواص الطبيعية في عملية التحليل، فيمكن تقدير الكثافة أو الوزن النوعى للمحلول السكرى بواسطة هيدروميتر الكثافة ثم تحويل قراءات الكثافة إلى درجات تركيز بومية Boume وتحويل الأخيرة إلى ما يقابلها من تركيز البركس Brix أو بالنج Balling وذلك بعلاقات رياضية، كما يمكن استخدام هيدروميتر البركس أو بالنج مباشرة في قياس تركيز المحلول السكرى حيث إن كل درجة بيركس واحدة أو بالنج تعبر عن تركيز قدره واحد مئوى في المحلول السكرى.

$$\frac{145}{145 \text{ البوميه}} = \text{الكثافة النوعية}$$

كل ١ بيركس أو بالنج تعادل ٠,٥٥ بوميه.

وهناك طرق أخرى تعتمد على خاصية انكسار أو انحراف الضوء خلال منشور زجاجي وبالتالي تعتمد على قوانين الانكسار ومن قراءة معامل الانكسار بواسطة جهاز الرافراكتوميتر وبالعلاقات رياضية يمكن حساب تركيز المحلول السكرى أو يمكن قراءة التركيز المئوى مباشرة من جهاز الرافراكتوميتر.

كذلك فإن الطرق البولاريمترية تعتمد على خاصية استقطاب الضوء وقياس الدوران النوعى Optical rotation $[\alpha]$ من المعادلة الرياضية التالية:

$$[\alpha] = \frac{a \ 100}{LC} = \frac{a \ 100}{LPd}$$

حيث α هي قيمة زاوية دوران المحلول الذى له كثافة نوعية مقدارها (d) ويحتوى على (P) جرام من المادة النشطة لكل ١٠٠ جرام من المحلول أى التركيز (C) فى أنبوبة طولها (L) ديسيمتر، ويستخدم لذلك جهاز البولاريتيمر Polarimeter. وتعتمد هذه الطريقة على أساس أن السكر له نشاط ضوئى نتيجة وجود عدم التناسق والذرات غير المتماثلة، وعند مرور الضوء المستقطب خلال المحلول السكرى فإن مساره يتحول إما جهة اليمين فتسمى المادة السكرية بأنها يمينية الدوران Dextro ويرمز لها بالرمز (D) أو العلامة (+)، أو يتحول الضوء جهة اليسار وتسمى المادة السكرية فى هذه الحالة يسارية الدوران Laevo ويرمز لها بالرمز (L) أو العلامة (-).

وتسمى الطرق الرافراكتوميترية والبولاريمترية بالطرق الضوئية التى تعتمد على خواص الضوء.

وتعتمد الطرق الكروماتوجرافية Chromatographic methods على فصل المكونات بين وسطين تبعا لمعامل التوزيع الجزيئي. وتشمل هذه الطرق ما يلي:

- ١- الفصل الكروماتوجرافي الورقي (PC) Paper chromatography.
- ٢- الفصل الكروماتوجرافي على الطبقة الرقيقة Thin layer chromatography (TLC).
- ٣- الفصل الكروماتوجرافي بالتبادل الأيوني Ion exchange chromatography (IEC).
- ٤- الفصل الكروماتوجرافي الغازي Gas liquid chromatography (GLC).
- ٥- الفصل الكروماتوجرافي السائل عالي الكفاءة High performance liquid chromatography (HPLC).

ويعتمد التحليل الكروماتوجرافي الورقي على فصل السكريات المختلفة عن بعضها البعض باستخدام نظام سريان للمذيب في اتجاه واحد خلال الورق الكروماتوجرافي بفعل الخاصية الشعرية، وقد استخدمت أساليب مختلفة في السريان، فهناك النظام الهابط descending والصاعد ascending والأفقي horizontal والشعاعي radial وقد أظهر الفصل بنظام السريان الهابط نتائج فصل للسكريات بدرجة أفضل وتستخدم مجموعة سكريات قياسية كمرجع قياسي في عملية الفصل، ويتم التعرف على نوعية السكريات في العينات المختبرة إما بحساب قيم R_f (وهي تعني نسبة سريان المركب المفصول بالنسبة لسريان الجلوكوز) أو بحساب قيم R_{rel} (وهي تعني نسبة سريان المركب المفصول بالنسبة لسريان المذيب).

وتستخدم الجواهر الكثافة المختلفة للكشف عن السكريات المفصولة وذلك بطريقة الرش Spraying أو الغمر dipping ومن هذه الجواهر نترات الفضة، محلول أيروكسيد صوديوم ميثانولي، محلول أمونيا مائي، محلول ثيوكبريتات ٥٠% وفينولات كثيرة. كما يمكن التفرقة بين السكريات

الكيتونية والألدهيدية بواسطة جواهر كثافة معينة مثل مخلوط من 4,3diphenyl 3-P- styryl phenylterazolium chloride في إيثانول مع أيدروكسيد صوديوم. ١٠ ع بنسبة ١ : ١ حيث تعطى السكريات الكيتونية بقع بنفسجية اللون بينما لا تتفاعل السكريات الألدهيدية.

وجدير بالذكر فإن قيم R_F أو R_G تختلف تبعا لنظم المذيبات المستخدمة في السريان كذلك ظروف عملية الفصل مثل درجة الحرارة.

ويستخدم الفصل الكروماتوجرافي الورقي بغرض التحليل الوصفي أو الكمي حيث إن عملية فصل السكريات إلى أنواعها المختلفة وحساب قيم R_f لها والتعرف على نوع كل مركب يكون ذلك بمثابة تحليل وصفي للمعينة، كما أنه يمكن استخلاص المركبات المفصولة (ويمثلها البقع الملونة على الورق الكروماتوجرافي) ثم قياس الكثافة اللونية وتتناسب الكثافة اللونية مع تركيز المركب المفصول.

وفى حالة الفصل الكروماتوجرافي على الطبقة الرقيقة TLC فإن عملية الفصل تتم على طبقة رقيقة من السليكاجيل Silica gel على دعامة زجاجية وهذا يعطى مقاومة لتأثير الأحماض المركزة وإمكانية استخدام جواهر كثافة متعددة مقارنة بطريقة الفصل الورقي، وتتم عملية الفصل على الطبقة الرقيقة بنفس النظم والأساليب كما فى الفصل الورقي (سريان المذيب، الإظهار بالجواهر الكشاف، قياس قيم R_F أو R_G ، التعرف على المركبات المفصولة، قياس الكثافة اللونية فى حالة التحليل الكمي).

وفى حالة الفصل بالتبادل الأيوني فإن السكريات عبارة عن كتروليتات ضعيفة وذات ميل ضعيف للتفاعل مع راتنجات التبادل الأيوني ولقد وجد أن المركبات عديدة الهيدروكسيل يتفاعل مع أيون البورات وتكون معقدات سالبة الشحنة حيث استخدمت محاليل بورات منظمة متدرجة التركيز ودرجة الحموضة، ولقد أمكن استخدام التبادل الأيوني فى فصل مخلوط من السكريات الأحادية والثنائية والثلاثية باستخدام مبادل كايونى Dowex so Wx2 (Li^+ form)

وفى حالة التحليل الكروماتوجرافي الغازى فإنه يعتمد على أن تكون المركبات المراد فصلها طيارة Volatile ولذا فإن السكريات تحول أولا إلى

مشتقات طيارة وثابتة حراريا. ولقد وجد أن مشتقات ثلاثي ميثيل سليل ايثير Tri methyl silyl ether (TMS) تقى بهذا الغرض كما أنها مركبات سهلة التحضير، كذلك يمكن تحضير مشتقات الخلطات acetates وايثيرات الميثيل methyl ether وعمليا فإن TMS تكون مناسبة لعملية التحليل بدرجة أفضل كما أنها تكون مشتقا واحدا، تعطى peak واحد على الكروماتوجرام لكل سكر، ولقد أوضحت الدراسات أن إجراء عملية تكون مشتقات السليل Silylation لاوكسيمات السكريات Oximes يؤدي إلى التغلب على مشكلة تعدد المنحنيات peaks للمشتقات الانوميرية.

الطرق الكيميائية Chemical methods

أولاً: الطرق الاختزالية Reduction methods

وتعتمد هذه الطرق على الخواص الكيميائية للسكريات، فهناك طرق تعتمد على خواص الاختزال للسكريات لأي من الأملاح المعدنية مثل تلك التي تحتوى على أيونات النحاسيك أو الفضة أو البزموت أو الزئبق وغيرها، ويرجع أساس هذه التفاعلات إلى سحب الأكسجين من القاعدة المعدنية، ويترسب الأخير إما في صورة Sub Oxide أو في صورة المعدن نفسه. وأشهر هذه الطرق هي تلك التي تستخدم مركبات النحاسيك كعامل مؤكسد، حيث يختزل أيون النحاسيك في الوسط القلوى إلى أكسيد نحاسوز في صورة راسب أحمر طوبى.

ويمكن تقسيم طرق اختزال أيون النحاسيك إلى نوعين:

أ طرق وزنية Gravimetric method

وفي هذه الطرق يتم تفاعل حجم معين من محلول السكريات المختزلة مع حجم معين من محلول أيون النحاسيك القلوى ويتكون راسب أحمر طوبى تحت ظروف التسخين والغليان لمدة محددة (٢ ق)، وبعد فصل الراسب بالترشيح يتم غسله وتجفيفه ووزنه، ومن جداول خاصة تربط العلاقة بين وزن الراسب المتكون وكمية السكر المختزل يمكن الكشف عن كمية السكر المختزل في العينة المختبرة. ومن أكثر الطرق التي تستخدم هذا الأسلوب

طريقة مانسون ولكر Manson Walker method وهى طريقة موصى بها من كل من الـ A. O. A. C والـ ICUMSA.

ويمكن تقدير وزن أكسيد النحاسوز بطريقة غير مباشرة كما فى طريقة شيفر وهارتمان Shaffer Hartman method حيث يتم خلط حجم محلول سكرى مع حجم يكفى للتفاعل وزيادة من محلول النحاسيك القلوى ثم التسخين والغليان تحت ظروف قياسية ولمدة محددة فيتكون الراسب الأحمر الطوبى. ثم يتم إجراء تفاعل كيميائى رجعى لتقدير كمية أيون النحاسيك الزائدة (التي لم تدخل فى التفاعل مع السكر المختزل) بإضافة يوديد البوتاسيوم وحمض كبريتيك ثم معايرة اليود المنفرد بواسطة محلول ثيوكبريتات معلوم العيارية فى وجود دليل نشا كدليل للتفاعل (تقدير ايودومتري Iodometric determination)، وتستخدم هنا تجربة بلانك قياسية لتقدير كمية النحاسيك الكلية وبالتالي يمكن تقدير كمية أيون النحاسيك التى استهلكت فى التفاعل مع السكر المختزل، ثم عن طريق حسابات المكافئات يمكن حساب وزن النحاسوز المترسب، ومن جداول خاصة (جداول شيفر هارتمان لتقدير السكر المختزل) يمكن حساب وزن السكر المختزل فى العينة.

ب- الطرق الحجمية Volumetric method

وتبنى هذه الطرق على إجراء تفاعلات الاختزال بين محلول السكر ومحلول أيونات النحاسيك وذلك بطريقة حجمية، حيث يتم معايرة حجم معين من محلول النحاسيك أثناء التسخين بواسطة محلول السكر المختزل، ثم يتم حساب حجم المحلول السكرى المختزل اللازم لتكوين الراسب الأحمر الطوبى من أكسيد النحاسوز مع الاستعانة بدليل أزرق الميثيلين، ومن هذا الحجم وبجداول خاصة يمكن حساب كمية السكر المختزل المقابلة لحجم المحلول السكرى، وذلك كما هو الحال فى طريقة لين انيون Lane Eynon وفى هذه الطريقة يتم استخدام حجم قدرة ١٠ مل من محلول فهلنج وإذا تم تكون الراسب الأحمر الطوبى باستخدام حجم محلول سكرى قدره ١٥ مل تكون العينة مركزة وفى هذه الحالة يتم استخدام حجم محلول فهلنج

مقداره ٢٥ مل، وتعتبر طريقة لين انينون إحدى الطرق الرسمية لتقدير السكريات المختزلة كميًا في الأغذية.

وعند إجراء طريقة Lane Eynon يستخدم مخلوط من محلول فهلنج (أ) (كبريتات نحاسيك) ومحلول فهلنج ب (أيدروكسيد صوديوم وطرطرات صوديوم وبوتاسيوم)، ويلاحظ أنه عند خلط محلول فهلنج مع حجم ١٥ مل من المحلول السكرى المختزل والتسخين فإن هناك ثلاثة احتمالات للتجربة.

أ إذا اختفى اللون الأزرق لمحلول فهلنج وظهر اللون الأحمر الطوبى لأكسيد النحاسوز يضاف حوالى ٥ نقاط من دليل أزرق ميثيلين، فإذا اختفى لونها وظل اللون الأحمر الطوبى مستمرا فى الدورق دل ذلك على تركيز العينة، فتعاد التجربة مع حجم ٢٥ مل محلول فهلنج وإذا تكرر ما سبق فإن المحلول السكرى فى هذه العينة شديد التركيز، وهنا يجب إجراء التخفيف المناسب وإعادة التجربة مرة أخرى بحيث لا يختفى اللون الأزرق لمحلول فهلنج بعد التسخين ويكمل التثقيط بالمحلول السكرى من السحاحة بحيث ينزل على دفعات صغيرة وبحيث يختفى اللون الأزرق عند استهلاك حجم من المحلول السكرى لا يتعدى ٥٠ مل (الجداول المستخدمة فى الحسابات مصممة على أساس استهلاك حجم محلول سكرى مختزل بين ١٥ ٥٠ مل).

ب إذا لم يختفى اللون الأزرق عند استخدام حجم ١٠ مل محلول فهلنج حتى تمام استهلاك حجم ٥٠ مل محلول سكرى، فإن المحلول السكرى فى هذه الحالة مخفف التركيز، وهنا يجب إعادة التجربة منذ خطوة الاستخلاص مع زيادة وزن العينة بالقدر المناسب وإجراء عملية الاستخلاص والترويق ثم إجراء التفاعل مع النحاسيك.

ج إذا لم يختفى اللون الأزرق عند خلط ١٠ مل محلول فهلنج مع ١٥ مل محلول سكرى والتسخين ثم التثقيط بالمحلول السكرى من السحاحة. حتى يظهر اللون الأحمر الطوبى ويتحول اللون الأزرق لمحلول فهلنج كلية إلى لون أحمر طوبى فى الدورق مع الاستعانة بدليل أزرق ميثيلين للدلالة

على انتهاء التجربة وبشرط عدم تجاوز حجم ٥٠ مل من المحلول السكرى فى التجربة.

وتجدر الإشارة إلى أنه تحدث تفاعلات كيميائية بين محلول فهلنج (أ) ومحلول فهلنج ب تتلخص فيما يلى:

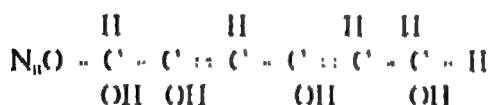
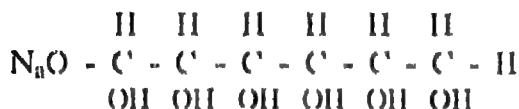
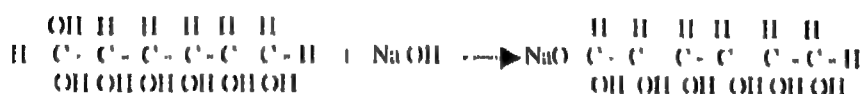
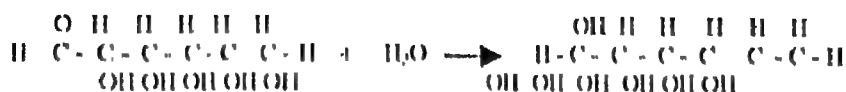
١- تتفاعل كبريتات النحاسيك (فهلنج أ) مع أيروكسيد الصوديوم الموجود فى محلول فهلنج ب ويكون أيروكسيد نحاسيك.



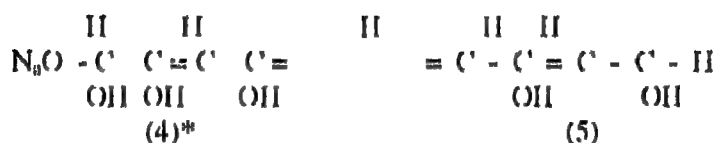
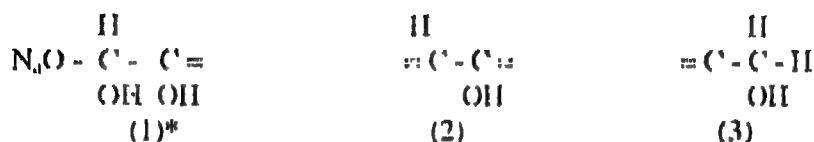
٢- يتأين جزء من أيروكسيد النحاسيك فيعطى أيونات نحاسيك وأيونات أيروكسيل فى نظام متزن.



٣- تتفاعل طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم مع أيروكسيد النحاسيك غير الذائب ويتكون مركب معقد شبه ذائب، ويكون هذا المعقد مصدر إمداد وسط التفاعل بأيونات النحاسيك، بحيث إذا استهلكت أيونات النحاسيك فى التفاعل مع المحلول السكرى المختزل فإن المركب المعقد يتفكك وتتحلل أيونات جديدة من النحاسيك. كما تحدث تفاعلات وتأثيرات لأيروكسيد الصوديوم القلوى على المحلول السكرى، حيث يضاف جزئ ماء إلى الرابطة الزوجية فى المجموعة الألدهيدية ويتكون ما يسمى الكحول عديد الهيدروكسيل Polyhydric alcohol. وتكتسب ذرة الأيدروجين الموجودة على ذرة الكربون العديدة الأيدروكسيل صفات حامضية ويحدث فيها تأين بسيط، ويتكون ملح الصوديوم فى وجود أيروكسيد الصوديوم وهذا الملح غير ثابت ويتكسر بعد ذلك إلى عدة أجزاء نتيجة فقد جزيئين ماء.



بعد فقد جزيئين الماء من الملح الصوديومي يحدث تكسير في مواضع الروابط الزوجية وتنتكون شقوق سكرية عددها خمسة، وتكون الشقوق المحتوية على عنصر الصوديوم هي ذات الفعالية في تفاعل الاختزال مع أيونات النحاسيك.



وتكون الشقوق* (1) , * (4) هي الشقوق السكرية الفعالة في التقدير مع أيونات النحاسيك ولها قدرة اختزالية عالية جدا.

ومما سبق يتضح تأثير أيروكسيد الصوديوم القلوى فيما يلى:

١- توفير أيونات النحاسيك عن طريق تفاعل كبريتات النحاسيك (فهلنج أ) مع القلوى أيروكسيد الصوديوم (فهلنج ب).

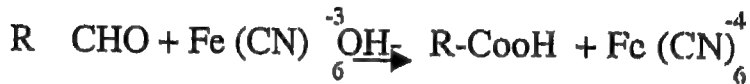
٢- تكوين الشقوق السكرية الفعالة.

ويختلف معدل الاختزال rate of reduction تبعا لدرجة الحرارة أثناء التجربة ويكون المعدل فى أقصاه عند بدء الغليان كما يتأثر معدل الاختزال بنوعية السكر المختزل وتركيز القلوى، ويعرف معدل الاختزال بكمية أيونات النحاسيك التى تختزل فى وحدة الزمن أو كمية السكر التى تتأكسد فى وحدة الزمن.

كما تجدر الإشارة بأن القدرة الاختزالية Reducing power تتوقف على ما إذا كان المحلول السكرى يضاف على دفعات كبيرة أو صغيرة أو دفعة واحدة وكذلك على المدة الزمنية التى تتقضى بين إضافة الدفعات وكذلك درجة الحرارة وشدة اللهب. ويقصد بالقدرة الاختزالية بأنها كمية السكر اللازمة لاختزال حجم معين من محلول فهلنج وذلك تبعا لطريقة لين انيون أو كمية محلول فهلنج اللازمة لأكسدة وزنة معينة من السكر تبعا لطريقة شيفر وهارتمان.

وهناك طرق اختزالية أخرى تتلخص فيما يلى:

١- طرق تعتمد على اختزال الحديدى سيانيد فى الوسط القلوى إلى حديدو سيانيد ويتأكسد السكر إلى الحمض الالودنى المقابل.



وقد يقدر أيون الحديدى سيانيد المتبقى من التفاعل سواء بالطرق الحجمية من خلال المعايرة بمحلول قياسى من كبريتات السيريك Ciric sulfate أو تقدير بطرق ايودومتري بواسطة ثيوكبريتات صوديوم فى وجود دليل النشا، وقد يقدر بطرق اسبكروفتومتري وقياس الكثافة اللونية لمحلول حديدى السيانيد الأصفر المتبقى بدون تفاعل، حيث إن التناسب عكسى بين

شدة اللون الأصفر وتركيز السكر، لأن محلول الحديد وسيانيد المتكون في التفاعل عديم اللون. وفي هذه الحالة يستخدم منحني قياس يمثل العلاقة بين تركيز السكر وكثافة اللون الأصفر.

٢- طرق تستخدم اليود في وسط قلوى كعامل مؤكسد وهذه الطرق تعتمد على أن اليود في الوسط القلوى يتحول إلى هيبو ايودييد. وهذا الأيون تحت ظروف معينة يمكنه أكسدة السكريات الألدهيدية دون الكيتونية إلى الأحماض الألدونية المعاملة.

وباستخدام القياسات الأيودومترية وتقدير كمية اليود الزائد عن التفاعل وتقدير كمية اليود الكلى يمكن حساب كمية اليود المستهلك في عملية الأكسدة وبالتالي حساب كمية السكر المختزل.

٣- طرق تستخدم بعض المركبات العضوية كعامل مؤكسد وهذه الطرق تعتمد على أن هناك عدداً من المركبات العضوية يمكنها أكسدة السكريات المختزلة في الوسط القلوى على الساخن إلى الأحماض الألدونية المقابلة وتختزل هي إلى مركبات ملونة يمكن قياس كثافة اللون بالأجهزة اللونية ومثال هذه المركبات حمض البكريك ، مركب ٣، ٥ داي نيتر وساليسليك أسيد.

ثانياً: الطرق اللونية Colorimetric methods

تعتمد هذه الطرق على تكون معقد ملون من الكروموجين الناتج من السكر مع جواهر كشافه معينة وعادة ما تكون هناك علاقة طردية بين تركيز السكر وشدة اللون المتكون ويمكن قياس كثافة اللون بأجهزة قياس الألوان، ومن منحنيات قياسية يمكن حساب تركيز السكر في العينة المختبرة، وهناك من الطرق اللونية التي تعتمد على إجراء تجفيف للسكر الأحادي بواسطة حمض هيدروكلوريك مع التسخين حيث تفقد ثلاثة جزيئات ماء مكونة الفيورفيورال Furfural ومشتقاته، ثم يحدث تفاعل تكثيف مع بعض المركبات الفينولية أو الأمينات العطرية وتعطى مركبات ملونة يمكن معها قياس الكثافة اللونية.

والجدول رقم (١٤) يوضح أنواع الجواهر الكشافه المختلفة وظروف التفاعل لتكوين المعقدات الملونة للكربوهيدرات.

جدول (١٤): الظروف المختلفة لتكون المعقدات الملونة للكريوبهيدرات

الجرهر الاعتماد	الحفص المستخدم	قوة الحفص في وسط التفاعل (%)	الزمن بالتقني	درجة الحرارة (درجة)	السكريات المتفاعلة	لون المعقد الناتج	طول موجة أقصى امتصاص nm
أنسول	H_2SO_4	٦٨	١٠	١٠٠	كل السكريات	بنّي ويختلف على حسب نوع السكر أرجواني	٤٧٠
ألفا تاغول	H_2SO_4	٨٠	٣	١٠٠	كل السكريات	بنّي ويختلف على حسب نوع السكر أرجواني	٥٥٠ للبيتوزات ، ٥٧٠ للهموزات ، ٥٦٠ ، الميثايل بيتوزات ٥٠٠
تريثوفان مستقيين	H_2SO_4 H_2SO_4	٦٧ ٨٠	٢٠	١٠٠ الغرفة	كل السكريات كل السكريات	بنّي أصفر	٣٩٠ للبيتوزات ، ٤١٣ للهموزات ، ٤٠٠ ، الميثايل بيتوزات ٦٢٥
أشرون ثنائي فيثيل أمين	H_2SO_4 Hcl / acetic	٦٧ ٦٧	١٦ ١٠	١٠٠ ١٠٠	هكسوزات بيتوزات كيتوزات النوزات	أزرق أزرق	٥١٥
رغزورسيتول كربزول	HCl H_2SO_4	١٠ ٨٠	١٠ ١٠	٨٠ ١٠٠	كيتوزات الأخرى كل السكريات	أرجواني أرجواني	٥٢٥ للبيتوزات ، ٥٣٥ للهموزات ، ٤٩٠ ، البيتوزات ٥١٥
كاربازول لورسيتول فينول	H_2SO_4 , borate HCl H_2SO_4	٨٧ ١٨ ٧١	٢٠ ٤٥ ٣٠	١٠٠ ١٠٠ الغرفة	احماض يورينية بيتوزات هكسوزات كل السكريات	أرجواني أصفر أصفر	٤٩٠ للهموزات ، ٤٨٠ للبيتوزات واليورينيك والميثايل بيتوزات

ثالثا: الطرق الإنزيمية Enzymatic methods

تعتبر الطرق الإنزيمية متخصصة لدرجة شديدة بحيث يمكن تقدير أحد مشابهات السكر في وجود المشابه الآخر، وتستخدم الطرق الإنزيمية في تقدير السكريات الأحادية كميا عندما يكون مطلوباً درجة عالية من التخصص والتي لا يمكن تطبيقها بالطرق الأخرى (الطبيعية أو الكيميائية)، وتتأثر التفاعلات الإنزيمية بعدة عوامل مثل تركيز المادة المتفاعلة (السكر المراد تقديره)، تركيز الجواهر الكاشفة المستخدمة، رقم الحموضة، درجة الحرارة أثناء التفاعل، درجة النقاوة.

وتستخدم إنزيمات التحلل المائي للكربوهيدرات في دراسة تركيب الأوليغو سكريدات حيث تقوم بتحليل الرابطة الجليكوزيدية بين وحدات السكريات الأحادية، ويتم اختيار الإنزيم المستخدم في التحليل حسب طبيعة الرابطة الجليكوسيدية المراد تحليلها.

والجدول رقم (١٥) يوضح أمثلة لبعض إنزيمات التحلل المائي للروابط الجليكوسيدية.

جدول (١٥): أمثلة لبعض إنزيمات التحلل المائي للروابط الجليكوسيدية

Hydrolysing enzyme	Glycosidic linkage	Trivial name of substrate	Hydrolysis products
β -Galactosidase (EC 3.2.1.23)	β (1 \rightarrow 4)	Lactose	D-Galactose, D-glucose
α	α (1 \rightarrow 4)	Maltose	D-Glucose, D-glucose
β -Fructofuranosidase (EC 3.2.1.26)	β (1 \rightarrow 2)	Sucrose	D-Glucose, D-fructose
α Galactosidase (EC 3.2.1.22)	α \rightarrow	Melibiose	D-Galactose, D-glucose
Amyloglucosidase (EC 3.2.1.3)	α \rightarrow	Glycogen	D-Glucose
Cellulase (EC 3.2.1.4)	β (1 \rightarrow 4)	Cellulose	D-Glucose

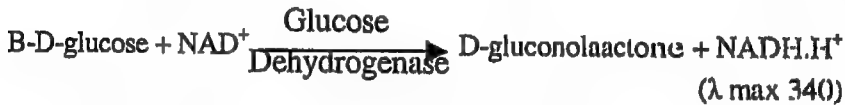
وفيما يلي بعض الأمثلة التي توضح استخدام الإنزيمات كأدوات تحليلية لتقدير السكريات.

١- يستخدم إنزيم الجلوكوز أكسيداز (GO) Glucose oxidase في تقدير الجلوكوز حيث يقوم الإنزيم بأكسدة الجلوكوز إلى حمض جلوكونيك وينتج فوق أكسيد هيدروجين H_2O_2 الذي يتحلل في وجود إنزيم البيروكسيداز Peroxidase إلى ماء وأكسوجين ذرى، يتم استقبال الأكسوجين الذرى في مادة فينولية مثل الجواياكول أو البيروجالول التي تتحول إلى مركب كيتونى ملون يمكن قياس كثافة لونه. ويعمل الإنزيم على الصورة بيتا جلوكوز.



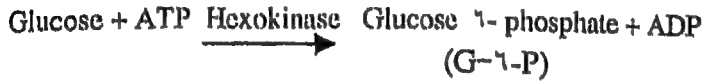
ويجب أن يكون إنزيم الجلوكوز أكسيداز على درجة عالية من النقاوة والا يكون مصاحباً له إنزيم الكاتالاز Catalase الذى يعمل على مادة فوق أكسيد الأيدروجين وبالتالي يحدث تداخل فى التقدير ويكون ذلك من مصادر الأخطاء. كما يمكن تقدير فوق أكسيد الأيدروجين بطرق أخرى مثل الطرق المانومترية manometric باستخدام جهاز واربرج Waarburg.

٢- يستخدم إنزيم الجلوكوز ديهيدروجينير Glucose dehydrogenase فى تقدير الجلوكوز حيث يقوم بنزع الهيدروجين من البيتاجلوكوز الذى يتحول إلى جلوكونولاكتون وينتقل الهيدروجين إلى أحد المعاونين الإنزيمين NAD^+ , $NADP^+$ وتقدر كمية المعاون الإنزيمى المختزل بقياس الامتصاص الضوئى على طول موجة ٣٤٠ نانومتر.



٣- يستخدم إنزيم الهكسوكيناز Hexokinase فى تقدير الجلوكوز على أساس فسفرة الجلوكوز منتجا جلوكوز ٦- فوسفات فى وجود (ATP) Adenosin Tri Phosphite كمعطى للفوسفات وأيونات ماغنسيوم كمنشط كما يتم اختزال $NADP^+$ بواسطة إنزيم Glucose 6- phosphate

dehydrogenase، فالزيادة فى تركيز الجلوكوز يصحبها زيادة فى الامتصاص على طول موجة ٣٤٠ نانومتر وبذلك تكون العلاقة طردية.



٤- يمكن تقدير الفركتوز فى وجود الجلوكوز وفى هذه الحالة يقدر الجلوكوز أولا كما سبق ثم يضاف إنزيم phospho glucose isomerase لتحويل الفركتوز ٦ فوسفات إلى جلوكوز ٦- فوسفات ثم يقدر الجلوكوز الكلى (الجلوكوز الأصى والمحول) ثم يحسب الفرق بين التقديرين لحساب الفركتوز.

٥- يقدر اللاكتوز (أوليجو سكر يد) بتحليله مائيا بواسطة إنزيم بيتا جالاكتوسيداز الذى يحلل الرابطة الجليكوسيدية ٤ → ١ B ثم يتم تقدير السكر الأحادى جلوكوز أو جالاكتوز كما سبق.

ونفس الأسلوب يتبع مع سكريات أوليجو أخرى مثل المالتوز الذى يتحلل بواسطة إنزيم ألفا جلوكوز سديداز والسكرور الذى يتحلل بواسطة إنزيم الانفرتيز.

٦- تستخدم إنزيمات الدياستيز Distase فى تحليل النشا منتجة جلوكوز الذى يمكن تقديره بأى من الطرق المناسبة.

تحليل وتقدير الأوليجو سكريدات

يعتمد تقدير الأوليجو سكريدات على إجراء تحليل مائى بطريقة كمية Quantitive hydrolysis إلى مكوناته الرئيسية وهى الجلوكوز والفركتوز ويسمى السكر الناتج بالسكر المحول invert sugar وتسمى عملية التحليل inversion، ثم يتم تقدير السكر المحول بأى من الطرق السابق الإشارة إليها مع ملاحظة تقدير السكر المختزل الأحادى فى العينة قبل إجراء عملية التحليل المائى وبضرب النسبة المئوية للسكر المحول فى معامل التحويل ومقداره. ٩٥. ينتج كمية السكرور مثلا.

وتقسم طرق التحليل إلى:

١- تحليل إنزيمى باستخدام الإنزيم المناسب تبعاً لنوعية الأوليجوسكريد فى العينة.

٢- تحليل حامض acid hydrolysis حيث تستخدم الأحماض القابلة للذوبان فى الماء وهذه تنقسم إلى قسمين:

أ- تحليل حامض قوى Hard inversion وفيه يستخدم حامض معدنى مثل الأيدروكلوريك كثافته ١,١٠٢٩ جم / سم^٣ بما يعادل تركيز ٦ عيارى مع التسخين على ٦٧°م لمدة خمس دقائق. وتسمى هذه الطريقة بطريقة شريفيلد Schriefeld.

ب- تحليل حامض هادى Mild inversion حيث تستعمل أحماض معدنية مخففة بتركيز ١% على درجة ٨٠°م أو أحماض عضوية مثل الأكساليك بتركيز ٥٠% على درجة ١٠٠°م لمدة ٤٠ دقيقة (طريقة عبد الآخر).

البروتينات فى الأغذية Proteins

تعتبر الأحماض الأمينية، الببتيدات والبروتينات من المكونات المهمة للأغذية. حيث تمد الجسم بما يحتاجه لتخليق البروتينات وبالإضافة لذلك فإنها تعتبر مسئولة بصورة مباشرة عن نكهة الغذاء ومركبات الأروما والمركبات اللونية المتكونة أثناء التفاعلات الحرارية والأنزيمية التى تحدث خلال إنتاج وتخزين الأغذية. كما تؤثر البروتينات بصورة فعالة فى الخواص الطبيعية للأغذية من خلال قدرتها على تكوين وثبات الجل، تكوين الرغوة، الإستحلاب والتركيب اللينى.

وتوجد البروتينات بنسبة كبيرة فى الخلايا. وتقريبا فإن كل البروتينات تلعب دورا مهما من الناحية البيولوجية والتركيب الخلوى. والموجود منها فى الأغذية معقد التركيب، العديد منها تم تنقيته والتعرف على تركيبه. وتختلف البروتينات فى الوزن الجزيئى والذى يتراوح ما بين ٥٠٠٠ ١٠٠٠٠٠٠ دالتون.

وتتكون البروتينات من عناصر تشمل الكربون والهيدروجين، والنيتروجين، والاكسجين والكبريت ويعتبر النيتروجين العنصر المميز فى البروتينات وبوجه عام فإن المحتوى النيتروجينى فى بروتينات الأغذية المختلفة يتراوح ما بين ١٣,٤ - ١٩,١ % تبعا لاختلاف تركيب الأحماض الأمينية المتخصصة فى تركيب البروتين.

ويوضح الجدول رقم (١٦) معظم المصادر المهمة للبروتينات وأسعارها على المستوى العالمى.

جدول رقم (١٦): المصادر المهمة للبروتينات وأسعارها علي المستوى العالمي

Protein source	Protein quantity (million t/a)	Yield (kg ha)	Price (US\$/kg)
Grain	140	200-700	1
Oilseeds	40	500-1200	0.8
Legumes ^a	8.6	200-1000	1
Vegetables ^b	8.3		7
Meat	18	50-200	17
Fish	13		11
Milk	15	50-400	12
Eggs	3		10

a: Without oilseeds.

b: Roots and tubers.

وبالإضافة إلى المصادر النباتية والحيوانية للبروتينات فإنه يمكن إنتاجها بواسطة الطحالب (*Chlorella* , *Scenedesmus* , *Spirulina* Spp.) والخمائر والبكتريا (البروتين وحيد الخلية). وعند إنتاج البروتين بواسطة طحلب الـ *Chlorella* فإنه يتم استخدام الجلوكوز، المولاس، النشا، ماء نقع الذره الكبريتي، الميثانول. وعندما تنمو الخميرة من جنس الـ *Candida* على البرافينات فإنها تعطي ٠,٧٥ وحدة من البروتين لكل وحدة من الكربوهيدرات. كما أن البكتريا من نوع الـ *Pseudomonas* في محلول الأيثانول تعطي ٠,٣ وحدة بروتين لكل وحدة من الكحول. ونظرا لارتفاع محتوى الخمائر والبكتريا من حمض النيوكلريك (٦ ١٧% على أساس الوزن الجاف) فإنه يكون من الضروري فصل البروتين من الخلايا النامية. ويعتمد مستقبل إنتاج البروتين وحيد الخلية على التكلفة والخواص التكنولوجية.

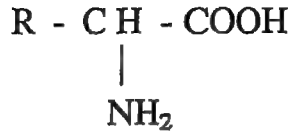
وتحدث عملية رفع نسبة البروتين في الأغذية عن طريق استخلاص البروتين المركز، أو بالاستخلاص ثم فصل البروتين عن طريق التجمع بالحرارة أو ترسيبه عند نقطة التعادل الكهربى. ويستفاد من البروتين المركز والمعزول فى رفع القيمة الغذائية وتحسين الصفات الحسية للأغذية. ويضاف فى بعض الأحيان بعد إجراء بعض التعديلات عليه إلى الأغذية التقليدية مثل منتجات اللحوم ومنتجات المخازن.

وتشمل المواد الخام التى يمكن أن يحدث لها تنمية للبروتينات ما يلى:

- ١- البقوليات: مثل فول الصويا والفاصوليا.
- ٢- القمح والذرة: والتى تمد بالجلوتين كنتاج ثانوى لصناعة النشا.
- ٣- البطاطس: من السائل المتخلف عن إنتاج النشا ويتم فصل البروتين عن طريق تجمعه بالحرارة.
- ٤- البيض: ويعامل للحصول على منتجات مختلفة مثل البيض الكامل، بياض البيض وصفار البيض.
- ٥- اللبن: يمد بالكازين وبروتينات الشرش.
- ٦- الأسماك: تمد بمركز البروتين بعد استخلاص دهونها.
- ٧- الدم الناتج من ذبح الحيوانات: والذى يعامل لإنتاج مجروش الدم، مركب بلازما الدم، الجلوبيين المعزول.
- ٨- النباتات الخضراء: التى تزرع لتغذية الحيوانات مثل الفصفاص الذى يعامل لإنتاج بروتين الأوراق عن طريق التجمع بالحرارة لبروتينات سائل الخلايا.

أولاً: الأحماض الأمينية Amino acids

يوجد حوالى ٢٠ حامضاً أمينياً فى البروتين المتحلل. وفيما يلى التركيب العام للأحماض الأمينية.



وفى حالات قليلة فإن $\text{R} = \text{H}$ (كما فى الجليسين، حامض الخليك الأمينى). وفى بعض الأحماض الأمينية فإن R تكون عبارة عن متبقيات اليفاتية أو أروماتية، وفى بعض الحالات قد تشتمل على مجاميع وظيفية أخرى. ويوضح الشكل رقم (١١)، أهم المجاميع البنائية للبروتين. ويوجد حوالى ٢٠٠ حامض أمينى فى الطبيعة ومعظم الأحماض الأمينية الغير شائعة تكون موجودة فى النباتات على صورة حرة.

شكل (11) : التركيب البنائي للأحماض الأمينية

$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2 \end{array}$	Glycine (Gly. G)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	L-Methionine (Met. M)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	L-Aspartic acid (Asp. D)
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	L-Alanine (Ala. A)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	L-Serine (Ser. S)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	L-Glutamic acid (Glu. E)
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH} \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	L-Valine (Val. V)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH} \\ \\ \text{HC}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	L-Threonine (Thr. T)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$	L-Lysine (Lys. K)
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	L-Leucine (Leu. L)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2\text{SH} \end{array}$	L-Cysteine (Cys. C)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$	L-5-Hydroxy-lysine
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	L-Isoleucine (Ile. I)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HN} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_7 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	L-4-Hydroxy-proline	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{HO}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$	
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HN} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_7 \end{array}$	L-Proline (Pro. P)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	L-Tyrosine (Tyr. Y)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{N} \end{array}$	L-Histidine (His. H)
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	L-Phenylalanine (Phe. F)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$	L-Asparagine* (Asn. N)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{HN} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	L-Arginine (Arg. R)
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_8\text{H}_6\text{N} \end{array}$	L-Tryptophan (Trp. W)				

* When no distinction exists between the acid and its amide then the symbols (Asx, B) and (Glx, Z) are valid.

١ تقسيم الأحماض الأمينية

هناك طرق عديدة لتقسيم الأحماض الأمينية وبما أن السلاسل الجانبية تعتبر من العوامل المحددة للتفاعلات التي تتحد خلال أو بين الجزيئات فى البروتينات ومن ثم تؤثر على خواص البروتينات فإن الأحماض الأمينية يمكن تقسيمها كالاتى:

١- أحماض أمينية ذات سلاسل جانبية غير قطبية ولا تحمل شحنات:

مثل الجليسين، الألانين، الفالين، الليوسين، الأيزوليوسين، البرولين، فينيل ألانين، ثيروزين، ميثونين

٢- أحماض أمينية ذات سلاسل جانبية قطبية لا تحمل شحنات: مثل

السرين، الثريونين، السستين، الثيروزين، الأسباراجين والجلوتامين

٣- أحماض أمينية ذات سلاسل جانبية تحمل شحنات: مثل

الأسباراتيك، الجلوتاميك، الهستدين، الليسين، الأرجينين

كما يمكن تقسيم الأحماض الأمينية على أساس دورها الفسيولوجى والتغذوى كما يلى:

أ أحماض أمينية أساسية Essential amino acids: وتشمل

الفالين، الليوسين، الأيزوليوسين، الفينيل ألانين، الثيروزين، الميثونين، الثريونين، الهستدين (أساس للأطفال)، الليوسين والأرجينين (شبه أساسية).

ب- أحماض أمينية غير أساسية Nonessential amino acids:

وتشمل الجليسين، الألانين، البرولين، السرين، السستين، الثيروزين، الأسباراجين، الجلوتامين، حمض الأسباراتيك وحمض الجلوتاميك.

تشير المراجع الحديثة والمعلومات المتاحة في الشبكة الدولية للمعلومات Internet أن هناك أكثر من اتجاه لتقسيم الأحماض الأمينية منها ما يلي:

- على الرغم من وجود أكثر من ٣٠٠ حمض أميني في الطبيعة إلا أن حوالي ٢٠ حمضاً منهم يكونون الوحدات البنائية Monomer Units التي تتكون منها السلاسل الببتيدية لجزيئات البروتينات وخاصة تلك المعروفة L- α amino acids .
- يمكن أن تتواجد الأحماض الأمينية بحيث تكون الشحنة السائدة عليها موجبة (+) أو سالبة (-) أو ذات شحنة () وتعرف باسم Zero Net charge.
- يمكن أن تقسم الأحماض الأمينية على أساس مدى قابليتها للارتباط بالماء (Hydrophilicity) أو مدى قابليتها لعدم الارتباط بالماء (Hydrophobicity) وذلك على النحو التالي:

Hydrophobic amino acids	Hydrophilic amino acids	
Alanine	Arginine	Lysine
Isoleucine	Asparagine	Serine
Leucine	Aspartic acid	Threonine
Methionine	Cysteine	
Phenylalanine	Glutamic acid	
Proline	Glutamine	
Tryptophan	Glycine	
Tyrosine	Histidine	
Valine		

- تقسم الأحماض الأمينية أيضا على أساس الأحماض الأمينية الأساسية وغير الأساسية والنوع الأول Essential amino acids يتكون من ثمانية أحماض هي:

Valine Isoleucine Leucine Methionine Threonine
Phenylalanine + Tyrosine Lysine Tryptophane

ومن المعروف أن هذه المجموعة من الأحماض الأمينية الأساسية يضاف إليها كل من حمض Arginine وحمض Histidine بالنسبة للأطفال، كما أن مجموعة الأحماض الأمينية الأساسية السابق الإشارة إليها لا يمكن للجسم تكوينها بل يتحتم الحصول عليها من مصادر الأغذية الحيوانية وفيما يلي الأحماض الأمينية المحددة Limiting amino acids في بعض مصادر المواد الغذائية:

Limiting amino acids as indicated by
PAA scores in 21 protein sources fed to rats*

Protein source	Limiting amino acid
Whole wheat	Lysine
Oatmeal	Lysine
Rye	Lysine
Corn	Lysine
Rice	Lysine and threonine
Millet	Lysine
Soyflour	Methionine
Chick-pea	Methionine
Lentil	Methionine
Lima bean	Methionine
Navy bean	Methionine
Cottonseed flour 1	Lysine and threonine
Cottonseed flour 2	Lysine
Peanut flour 1	Threonine
Peanut flour 2	Lysine, threonine, and methionine
Sesame	Lysine
Egg powder	Lysine
Milk powder	Lysine and methionine
Fish-potato	Tryptophan
Corn-fish	Tryptophan
Corn-blood	Isoleucine

* Data from McLaughlan et al., (1967).

- هناك اتجاه آخر لتقسيم الأحماض الأمينية طبقا لقيم الطاقة لكل حامض أميني طبقا للجدول رقم (١٧):

جدول (١٧) : قيم الطاقة للمغذيات الحيوانية

Amino acid	ΔH_f /mole amino acid (kcal)	Moles urea /mole amino acid	Metabolizable energy/mole amino acid (kcal)	Moles ATP/mole amino acid	Metabolizable energy/mole ATP (kcal)	Available energy/mole amino acid (kcal)	Available energy, g amino acid (kcal)
Alanine	386.8	0.5	311.3	16	19.5	297.6	3.34
Arginine	893.5	2.0	591.5	29	20.4	539.3	3.10
Aspartate	382.6	0.5	307.1	16	19.2	297.6	2.24
Cysteine	394.6	0.5	319.1	16	19.9	297.6	2.46
Glutamate	536.4	0.5	460.9	25	18.4	465.0	3.16
Glycine	230.5	0.5	155.0	7	22.1	130.2	1.73
Histidine		1.5		25		427.7	2.76
Isoleucine	855.8	0.5	780.3	41	19.0	762.5	5.81
Leucine	856.0	0.5	780.5	40	19.5	744.1	5.67
Lysine		1.0		35		651.0	4.50
Methionine	664.8	0.5	589.3	20	29.5	372.9	2.49
Phenylalanine	1110.5	0.5	1035.1	39	26.5	724.4	4.39
Proline		0.5		30		558.0	4.85
Serine	347.7	0.5	272.2	13	20.9	241.8	2.50
Threonine	490.7	0.5	415.2	21	19.8	390.6	3.28
Tryptophan	1345.2	1.0	1194.2	40	29.9	744.1	3.64
Tyrosine	1061.7	0.5	986.2	42	23.5	781.2	4.31
Valine	698.3	0.5	622.8	29	21.5	539.4	4.60

المصدر : Alsmeyer et al., (1974)

- هناك تقسيم آخر للأحماض الأمينية من حيث درجة القطبية على النحو التالي:

**** Non polar uncharged side chains وهي**

glycine
proline
phenylalanine
Alanine
Valine
Leucine
Isoleucine
Tryptophan
Methionine

**** Uncharged polar side chains وهي**

Serine
Threonine
V₂ cysteine
Tyrosine

**** Charged side chains وهي**

Asparatic
Glutamic
Histidine
Lysine
Arginine

- ومن ناحية أخرى يمكن تقسيم الأحماض الأمينية طبقاً للتمثيل الحيوى على النحو الموضح بالجدول رقم (١٨):

جدول (١٨): التمثيل الحيوي للاحماض الامينية

Amino acid	Moles O ₂ per mole amino acid	RQ	Moles O ₂ per mole O ₂	Max. moles glucose/ amino acid	RQ after gluco- neogenesis	ATP/O ₂ after gluco- neogenesis	Max. moles palmitate/ amino acid	RQ after palmitate synthesis
Alanine	3.0	0.833	5.33	0.381	0.300	0.00	0.0958	1.21
Arginine	5.5	0.727	5.27	0.500	0.400	3.60	0.0951	0.75
Aspartate	3.0	1.17	5.33	0.500	1.83	0.00	0.1018	2.84
Cysteine	4.5	0.556	3.56	0.381	0.10	0.00	0.0958	0.41
Glutamate	4.5	1.00	5.56	0.500	1.00	3.33	0.1250	1.54
Glycine	1.5	1.00	4.67	0.167	1.00	0.00	0.0419	1.54
Histidine	5.5	0.818	4.18	0.500	0.600	1.20	0.1081	0.919
Isoleucine	7.5	0.733	5.47	0.500	0.556	4.67	0.2342	0.829
Leucine	7.5	0.733	5.33	0.000			0.2395	0.838
Lysine	6.5	0.769	5.35	0.000			0.1622	0.868
Methionine	6.5	0.692	3.08	0.500	0.429	0.00	0.1171	0.690
Phenylalanine	10.0	0.850	3.90	0.400	0.776	3.03	0.2461	1.050
Proline	5.5	0.818	5.45	0.500	0.600	4.00	0.1250	0.952
Serine	2.5	1.00	5.20	0.310	1.00	0.00	0.778	1.77
Threonine	4.0	0.875	5.25	0.500	0.500	1.00	0.1250	1.33
Tryptophan	11.0	0.909	3.64	0.500	0.875	2.36	0.2390	1.12
Tyrosine	9.5	0.895	4.42	0.500	0.846	3.38	0.2675	1.26
Valine	5.5	0.818	5.22	0.500	0.600	3.38	0.1250	0.952

مصدر: Alismeyer, et al., (1974)

٢ - اكتشاف الأحماض الأمينية وتواجدها

١- الألانين Alanine

تم فصله من فيروبين الحرير بواسطة Th. Weyl عام ١٨٨٨. ويوجد في معظم البروتينات وبصفة خاصة في فيروبين الحرير (٣٥%). ويحتوى الجيلاتين وبروتين الذرة (الزينة) على حوالى ٩% ألانين. بينما يصل محتواه فى البروتينات الأخرى إلى حوالى ٢-٧% ويعتبر من الأحماض الأمينية الغير أساسية للإنسان.

٢- الأرجينين Arginine

تم فصله فى البداية من شجيرات الترمس الصغيرة بواسطة E.Schulze and E.Steiger عام ١٨٨٦. ويوجد فى جميع البروتينات بنسبة تتراوح ما بين ٣-٦%. ويرتفع محتوى بروتين الفول السودانى من حمض الأرجينين حيث يصل إلى ١١%. ومن الوجهة الكيميائية نجد أن حمض الأرجينين له أهمية كبيرة كمركب وسطى فى تخليق اليوريا. ويعتبر من الأحماض الأمينية شبه الأساسية حيث يدخل فى العديد من عمليات التخليق الحيوية.

٣- الأسباراجين Asparagine

تم فصله كأول حمض أمينى من نبات الهليون Asparagus بواسطة كل من Vauguelin and Robiquet عام ١٨٠٦ وقد تم اكتشاف وجوده فى البروتينات العالم Edestin عام ١٩٣٢. وفى الجليكوبروتينات نجد أن المركب الكربوهيدراتى ربما يرتبط بجزء البروتين بواسطة رابطة جليكوزيدية من خلال مجموعة الأميد لحمض الأسباراجين.

٤- حمض الأسباراستيك Asparatic acid

تم عزله من البقوليات بواسطة H. Ritthousen عام ١٨٨٦ ويوجد فى جميع البروتينات الحيوانية الفصفصة (Alfalfa)، والذرة غنية فى محتواها من هذا الحمض (١٤,٦، ١٢,٣% على التوالى) بينما نسبتة

منخفضة فى بروتينات القمح (٣,٨%). وهو من الأحماض الأمينية غير الأساسية.

٥- السستين Cystine

تم فصله من الـ bladder calculi بواسطة W. H. Olston عام ١٨١٠ ومن القرون بواسطة Moerner عام ١٨٩٩. ويوجد بنسبة عالية فى البروتين القرنى (٩%). وترجع الأهمية الكبيرة لحمض السستين إلى أن السلاسل الببتيدية للعديد من البروتينات ترتبط مع بعضها بواسطة اثنين من متبقيات السستين (Cysteine residues) عن طريق روابط الداي سلفيد. وتحتوى معظم البروتينات على من ١ إلى ٢% من هذا الحامض.

٦- الجلوتامين Glutamine

تم عزله فى البداية من عصير بنجر السكر بواسطة من Schulze and Bosshard عام ١٨٨٣. كما تم اكتشاف وجوده فى البروتينات بواسطة Damodaran عام ١٩٣٢. ويتحول حمض الجلوتامين بسرعة إلى صورة حلقية Pyrolidone carboxylic acid ثابتة عند pH يتراوح ما بين ٢,٢ إلى ٤. وهذه الصورة تتحول بسرعة إلى حمض الجلوتاميك عند قيم الـ pH الأخرى.

٧- حمض الجلوتاميك Glutamic acid

تم عزله فى البداية من جلوتين القمح بواسطة H. Ritthousen عام ١٨٦٦. ويوجد بوفرة فى معظم البروتينات وخاصة فى بروتينات اللبن (٢١,٧%)، القمح (٣١,٤%)، الذرة (١٨,٤%) والصويا (١٨,٥%). كما يحتوى المولاس على نسبة مرتفعة من هذا الحمض. ويستخدم ملح الصوديوم الأحادى لحمض الجلوتاميك فى كثير من المنتجات الغذائية لزيادة وتحسين نكهتها.

٨- الجليسين Glycine

يوجد بنسبة مرتفعة فى التركيب البنائى للبروتين. ويحتوى الكولاجين على ٢٥ ٣٠% جليسين وقد تم فصله لأول مرة من الجيلاتين بواسطة H.Braconnot عام ١٨٢٠. ومع أن الجليسين من الأحماض الأمينية الغير أساسية إلا أنه يعتبر مادة أولية للكثير من المركبات المتكونة بواسطة عمليات التخليق الحيوى المختلفة.

٩- الهستدين Histidine

تم فصله فى البداية بواسطة S.G. Hedin and A.Kossel عام ١٨٩٦ من البروتينات الموجودة فى الأسماك. وتحتوى معظم البروتينات على حوالى ٢ ٣% هستدين. كما يحتوى بروتينات الدم على حوالى ٦% من هذا الحمض. ويعتبر من الأحماض الأمينية الأساسية فى تغذية الأطفال.

١٠- ٥ هيدروكسى ليسين 5-Hydroxylysine

تم فصله بواسطة Slyhe وآخرين عام ١٩٢١، وبواسطة Schryver وآخرين عام ١٩٢٥. ويوجد فى الكولاجين. ويرتبط المركب الكربوهيدراتى للكولاجين مع مجموعة الكربوكسيل للحمض الأمينى.

١١- ٤- هيدروكسى برولين 4-Hydroxyproline

تم الحصول عليه فى البداية من الجيلاتين بواسطة E.Fischer عام ١٩٠٢. ويوجد بوفرة فى الكولاجين (١٢,٤%) ويستخدم تقدير حمض الهيدروكسى برولين للكشف عن وجود الأنسجة الضامة فى منتجات اللحوم المفرومة.

١٢- أيزوليوسين Isoleucine

تم عزله فى البداية من الفبرين Fibrin بواسطة Ehrlich عام ١٩٠٤ وتعتبر من الأحماض الأمينية الأساسية. وتحتوى بروتينات اللحوم والحبوب على ٤ ٥% حمض أيزوليوسين كما تحتوى بروتينات البيض على حوالى ٦ ٧%.

١٣- الليوسين Leucine

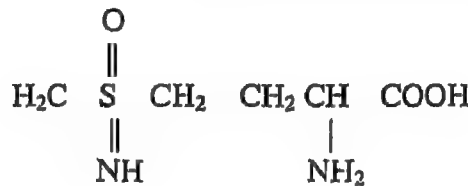
تم فصله من الصوف والأنسجة العضلية بواسطة H.Braconnot عام ١٨٢٠، وهو من الأحماض الأمينية الأساسية ويوجد في معظم البروتينات بنسبة تتراوح ما بين ٧ ٩%، وتحتوى بروتينات الحبوب على نسب مختلفة من هذا الحمض (الذرة ١٢,٧%، القمح ٦,٩%) وأثناء التخمير الكحولى يتكون الزيت الكحولى fusel oil من الليوسين والأيزوليوسين.

١٤- الليسين Lysine

تم فصله من الكازين بواسطة Drechsel عام ١٨٨٩ وهو يمثل حوالى ٧ ٩% من بروتينات اللحم والبيض واللبن. ويوجد هذا الحمض الأمينى الأساسى بنسبة منخفضة فى بروتينات الحبوب (٢ ٤%) التى يكون فيها البرولامين هو الحمض السائد. وتعتبر الأسماك والحيوانات البحرية من أغنى المصادر (١٠ ١١%) وبجانب الثريونين، الميثونين فإن الليسين يعتبر العامل المحدد للقيمة البيولوجية للعديد من البروتينات. وتؤدى المعاملات التى تجرى على الأغذية إلى حدوث فقد فى الحمض.

١٥- الميثونين Methionine

تم عزله فى البداية من الكازين بواسطة J.H.Mueller عام ١٩٢٢. وتحتوى البروتينات الحيوانية على ٢ ٤% بينما تحتوى البروتينات النباتية على ١ ٢% ميثونين. ويعتبر هذا الحمض من الأحماض الأمينية الأساسية ويلعب دوراً هاماً فى العديد من العمليات الحيوية كمنح لمجموعة المثل. وهو حساس جداً للأكسجين والمعاملات الحرارية ولذلك يحدث فقد فى هذا الحمض أثناء العديد من المعاملات التى تجرى على الأغذية مثل التجفيف، التحميص، Puffing أو المعاملة بالعوامل المؤكسدة وأثناء تبييض الدقيق بواسطة النيتروجين ثلاثى الكلور (NCl₃) يتحول الميثونين إلى ميثونين سلفواكسيد سام methionine sulfox imide.



١٦- فنيل الانين Phenyl alanine

تم عزله من الترمس بواسطة E.Schulze عام ١٨٨١ ويوجد في جميع البروتينات (بمتوسط ٤ %) وهو أساس للإنسان. ويتحول هذا الحمض داخل الكائن الحى إلى تيروزين ولذلك فإن حمض الفنيل الانين يمكن أن يحل محل التيروزين تغذويا.

١٧- البرولين Proline

تم اكتشافه فى الكازين والبيومين البيض بواسطة E.Fischer عام ١٩٠١ ويوجد فى البروتينات بنسب تتراوح ما بين ٤ % ٧%. ويوجد بكثرة فى بروتينات القمح (٣, ١٠ %)، الجيلاتين (٨, ١٢ %) والكازين (٣, ١٢ %) وهو من الأحماض الأمينية الغير أساسية.

١٨- السيرين Serine

تم فصله فى البداية من السيرسين Sericin بواسطة E. Cramer عام ١٨٦٥. وتحتوى معظم البروتينات على حوالى ٤ % ٨ سيرين وفى الفوسفوبروتينات بعمل حمض السيرين كحامل لحمض الفوسفوريك على صورة O.phosphoserin، ويرتبط جزئىء الكربوهيدرات فى الجليكوبروتينات بمجموعة الهيدروكسيل فى حمض السيرين أو الثريونين عن طريق الروابط الجليكوزيدية.

١٩- الثريونين Threonine

تم اكتشافه بواسطة W.C. Rose عام ١٩٣٥ وهو من الأحماض الأمينية الأساسية الموجودة بنسبة تتراوح ما بين ٤,٥ % ٥ فى اللحم واللبن والبيض، ٢,٧ ٤,٧ فى الحبوب. ويعتبر الثريونين الحمض الأميني المحدد للبروتينات المنخفضة القيمة البيولوجية. وترجع نكهة حساء البروتين المحلل جزئيا إلى اللاكتوين المشق ومن الثريونين.

٢٠- التربتوفان Tryptophane

تم فصله فى البداية من الكازين المتحلل بتأثير إنزيمات البنكرياس بواسطة F.G.Hopkins عام ١٩٠٢. ويوجد بنسبة منخفضة فى البروتينات الحيوانية (١ ٢ %) كما أن نسبته منخفضة أيضا فى البروتينات النباتية (١ %)، نسبته مرتفعة فى الليسوانزيمات (٨,٧ %). ويحدث له تحطيم كامل أثناء التحليل الحامضى للبروتين ومن الوجهة البيولوجية يعتبر التربتوفان من الأحماض الأمينية الأساسية المهمة حيث يدخل فى التخليق الحيوى لحمض النيكوتينيك nicotinic acid.

٢١- التيروسين Tyrosine

تم الحصول عليه فى البداية من الكازين بواسطة J.Liebig عام ١٨٦٤. وهو مثل الفينيل آلانين موجود فى معظم البروتينات بنسبة ٢-٦ % ويحتوى فبروبين الحرير على نسبة عالية من التيروسين تصل إلى ١٠ % . ويتحول من خلال الداى هيدروكسى فينيل آلانين بواسطة الأكسدة الإنزيمية الى الميلانين ذي اللون البنى الغامق.

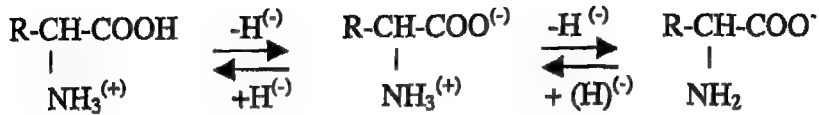
٢٢- الفالين Valine

تم فصل فى البداية بواسطة P.Schutzenberger عام ١٨٧٩. وهو من الأحماض الأمينية الأساسية ويوجد فى بروتينات اللحوم والحبوب (٥ ٧ %) وبروتينات اللبن والبيض (٧ ٨ %). ويحتوى الألاستين (elastin) على تركيز مرتفع منه (١٥,٦ %).

خواص الأحماض الأمينية

أ التفكك Dissociation

يعتمد وجود الأحماض الأمينية فى المحاليل المائية على رقم الـ pH سواء على صورة كاتيونات أو أيونات ثنائية القطب Zwitter ious أو أيونات:



وعندما نرسم للكاتيون بالعلامة A^+ ، الأيون ثنائي القطب بالعلامة A^- والأيون بالعلامة A^- فإن ثابت التفكك أو الانقسام يمكن أن يعبر عنه كالآتي:

$$\frac{[A^{(+)}] [H^{(-)}]}{[A^{(-)}]} = K_1 \quad \frac{[A^{(+)}] [H^{(-)}]}{[A^{(-)}]} = K_2$$

وعند رقم ال pH الذي يكون عنده الأيون ثنائي القطب هو السائد أى عند نقطة التعادل الكهربى PI فإن: $[A^+] = [A^-]$

$$[A^{(-)}] = \frac{[A^{(+)}] [H^{(-)}]}{K_1} = [A^{(-)}] = \frac{[A^{(+)}] K_2}{[H^+]}$$

$$[H^+] = (K_1 K_2)^{0.5}$$

$$pI = 0.5 (pk_1 + pk_2)$$

وثوابت التفكك أو الانقسام للأحماض الأمينية من الممكن تقديرها فعلى سبيل المثال يمكن تقديرها بمعايرة الأحماض Titration.

ويوضح الجدول رقم (١٩) قائمة بثوابت التفكك لبعض الأحماض الأمينية ونقطة التعادل الكهربى عند درجة حرارة ٢٥م.

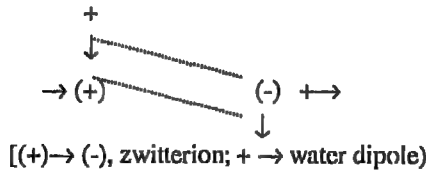
وفى الأحماض الأمينية تكون حموضة مجموعة الكربوكسيل مرتفعة وقاعدية مجموعة الأمينو منخفضة بالمقارنة بالأحماض الهيدروكسيلية والأمينات المقابلة.

جدول رقم (١٩): ثابت التفكك للأحماض الأمينية ونقطة التعادل الكهربائي

Amino acid	PK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₄	pI
Alanine	2.34	9.69			6.0
Arginine	2.18	9.09	12.60		10.8
Asparagine	2.02	8.80			5.4
Aspartic acid	1.88	3.65	9.60		2.8
Cysteine	1.71	8.35	10.66		5.0
Cystine	1.04	2.10	8.02	8.71	5.1
Glutamine	2.17	9.13			5.7
Glutamic acid	2.19	4.25	9.67		3.2
Glycine	2.34	9.60			6.0
Histidine	1.80	5.99	9.07		7.5
4-Hydroxyproline	1.82	9.65			5.7
Isoleucine	2.36	9.68			6.0
Leucine	2.36	9.60			6.0
Lysine	2.20	8.90	10.28		9.6
Methionine	2.28	9.21			5.7
Phenylalanine	1.83	9.13			5.5
Proline	1.99	10.60			6.3
Serine	2.21	9.15			5.7
Threonine	2.15	9.12			5.6
Tryptophan	2.38	9.39			5.9
Tyrosine	2.20	9.11	10.07		5.7
Valine	2.32	9.62			6.0
Propionic acid	4.87				
2-Propylamine	10.63				
β-Alanine	3.55	10.24			6.9
γ-Aminobutyric acid	4.03	10.56			7.3

وبمقارنة قيم ثابت التفكك PK لحمض الالانين (٢- أمينو حمض البروبيونيك)، حمض بيتا آلانين (٣- أمينو حمض البروبيونك) نجد أن قيمة الـ PK تتأثر بالمسافة ما بين المجموعتين الوظيفيتين (NH₂,COO⁻) وأسباب ذلك ربما تكون راجعة لما يلي:

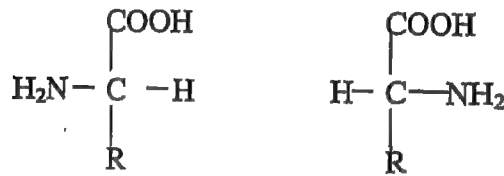
فى حالة تحول الكاتيون إلى أيون ثنائى القطب فإن ذلك يكون راجعا لتأثير مجموعة الأمونيوم. أما فى حالة تحول الأيون ثنائى القطب إلى أنيون فإن ثبات الأيون ثنائى القطب خلال الأدرته Hydration يكون راجعا للتنافر بين القطبين.



ب- الوضع الفراغى والنشاط الضوئى

Configuration and optical activity

الأحماض الأمينية فيما عدا الجليسين لها مركز نشط chiral centre على الأقل ولذلك قلها نشاط ضوئى. وكل الأحماض الأمينية الموجودة فى البروتينات لها نفس الوضع الفراغى C atom α ولذلك فهى تعتبر L-amino acids أو (S) amino acids وفى نظام Cohn I- ngold prelog باستثناء حمض السستين الموجود على الصورة (L) فإن الأحماض تكون فى سلاسل على الصورة (R).



L-Amino acid
(S)-Amino acid

D-Amino acid
(R)-Amino acid

والأحماض الأمينية في الصورة (D) أو (R) موجود أيضا في الطبيعة، فمثلا في العديد من ببتيدات الأعضاء الميكروبية نجد أن أحماض الأيزوليوسين، الثريونين، ٤- هيدروكسي برولين تحتوي على ذرتين كربون غير متماثلتين ولذلك يكون لها أربعة مشابهات.

$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{N} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{NH}_2 \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{N}_2\text{H} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
L-Isoleucine (2S:3S) Isoleucine (Common in proteins)	D-Isoleucine (2R:3R) Isoleucine	L-allo Isoleucine (2S:3R) Isoleucine	D-allo- Isoleucine (2R:3S) Isoleucine

ويتأثر الدوران النوعي للأحماض الأمينية في المحاليل المائية بقوة رقم الـ pH. حيث يصل إلى الحد الأدنى عند الـ pH المتعادل ثم يزداد عند إضافة الأحماض أو القواعد (جدول رقم ٢٠).

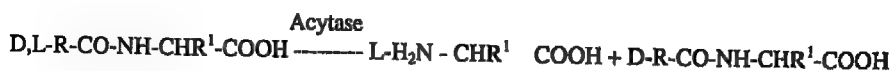
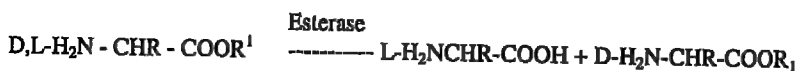
جدول (٢٠): قيم الدوران النوعي لبعض الأحماض الأمينية

Amino Acid	Solvent system	Temperature (°C)	$[\alpha]_D$
L-Alanine	0.97 M HCl	15	+14.7°
	Water	22	+2.7°
	3 M NaOH	20	+3.0°
L-Cysteine	1.02 M HCl	24	-214.4°
L-Glutamic	6.0 M HCl	22.4	+31.2°
	Water	18	+11.5°
	1 M NaOH	18	+10.96°
L-Histidine	6.0 M HCl	22.7	+13.0°
	Water	25.0	-39.01°
	0.5 M NaOH	20	-10.9°
L-Leucine	6.0 M HCl	25.9	+15.1°
	Water	24.7	-10.8°
	3.0 M NaOH	20	+7.6°

وتوجد عدة طرق لفصل الرانسيمات Rancemates التي تتكون عامة أثناء تخليق الأحماض الأمينية أو عند الكشف عن وجود الـ D-amino acid في الأغذية والتي تتكون أثناء معاملات الأغذية. ففي الطرق الإنزيمية يستخدم التخليق الغير متماثل للأحماض الأمينية الاسيلية الأنيلية من الأحماض الأمينية الاسيلية والأنيلين بواسطة إنزيم الـ Papain.



أو التحليل الغير متماثل لاسترات الأحماض الأمينية بواسطة أنزيمات estrases، أو الأحماض الأمينية الأميدية بواسطة amidases أو N-acylamino acid بواسطة amino acylases. كما يمكن استخدام طرق الفصل الكروماتوجرافية أيضا لهذا الغرض.



ج الذوبان Solubility

تختلف قدرة الأحماض الأمينية على الذوبان في الماء بدرجة كبيرة. وبجانب درجة الذوبان العالية لحمض البرولين نجد أن أحماض الهيدروكسي برولين، الجليسين، الألانين تذوب أيضا في الماء بسرعة. أما الأحماض الأمينية الأخرى فإنها أقل ذوبانا وخاصة السستين والتيروزين ويوضح الجدول رقم (٢١) ذوبان الأحماض الأمينية في الماء (جرام / ١٠٠ جرام ماء).

جدول رقم (٢١): درجة ذوبان الأحماض الأمينية في الماء مقدرة جرام/ ١٠٠ جرام ماء

Amino-acid	Temperature (°C)				
	0	25	50	75	100
L-Alanine	12.23	16.51	21.79	28.51	37.30
L-Asparatic acid	0.21	0.50	1.20	2.88	6.89
L-Cystine	0.01	0.01	0.02	0.05	0.11
L-Glutamic acid	0.34	0.84	2.19	5.53	14.00
Glycine	14.18	24.99	39.10	54.39	67.17
L-Histidine	-	4.29	-	-	-
L-Hydroxyproline	28.86	36.11	45.18	51.67	-
L-Isoleucine	3.79	4.12	4.82	5.08	8.26
L-Leucine	2.27	2.19	2.66	3.82	5.64
D,L-Methionine	1.82	3.38	6.07	10.52	17.60
L-Phenylalanine	1.98	2.97	4.43	6.62	9.90
L-Proline	127.40	162.30	206.7	239.00	-
D,L-Serine	2.20	5.02	10.34	19.21	32.24
L-Tryptophan	0.82	1.14	1.72	2.80	4.99
L-Tyrosine	0.02	0.05	0.12	0.24	0.57
L-Valine	8.34	8.85	9.62	10.24	-

وتؤدي إضافة الأحماض أو القواعد إلى تحسين الذوبان عن طريق تكوين الأملاح. وبصفة عامة يؤدي وجود الأحماض الأمينية الأخرى أيضا إلى زيادة في درجة الذوبان، ولذلك فإن درجة ذوبان الأحماض الأمينية في البروتين المتحلل تختلف عنها في المركب الأصلي.

ذوبان الأحماض الأمينية في المحاليل العضوية غير جيد ويرجع ذلك إلى الخواص القطبية لهذه الأحماض. وجميع الأحماض الأمينية لا تذوب في الأثير. أما في حالة الأيثانول فقد وجد أن حمضي الستين والبرولين هما فقط اللذان يذوبان في الميثانول بدرجة نسبية (١,٥ جرام / ١٠٠ جرام على ١٩م) أما الأحماض الأخرى مثل الميثيونين، الأرجين، الليوسين، الجلوتاميك، الفنيل آلانين، الهيدروكسي برولين، الهستدين، التربتوفان فإنها تذوب في الميثانول بدرجة ضئيلة. ويزوب الأيزوليوسين بدرجة عالية نسبيا في الأيثانول الساخن (٠,٠٩ جرام / ١٠٠ جرام على ٧٨ ٨٠م).

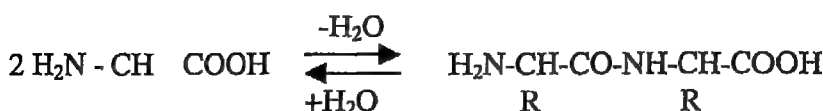
د امتصاص الأشعة فوق البنفسجية UV - Absorption

الأحماض الأمينية العطرية مثل الفينيل آلانين، التيروسين، الريبوفان تمتص في مدى من الأشعة فوق بنفسجية يتراوح ما بين ٢٠٠ ٢٣٠ نانوميتر، ٢٥٠ ٢٩٠ نانوميتر.

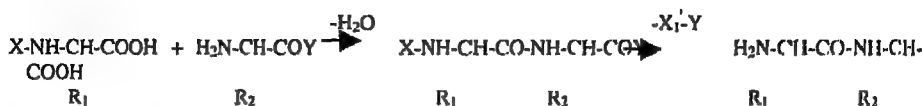
ويتم تقدير البروتينات والببتيدات عند طول موجي ٢٨٠ نانوميتر ويحدث امتصاص لكل من الهستدين، السستين والميثيونين عند طول موجي يتراوح ما بين ٢٠٠ ٢١٠ نانوميتر.

ثانيا: الببتيدات Peptides

تتكون الببتيدات نتيجة لارتباط الأحماض الأمينية مع بعضها من خلال رابطة أميدية. وفي المقابل نجد أن الببتيدات تتحلل إلى أحماض أمينية حرة:



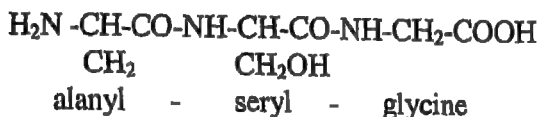
والمجاميع الوظيفية التي لا تستخدم في تفاعل تخليق البروتينات يتم إعاقته (حمايتها) وبعد عملية التخليق يتم إزالة هذه الإعاقة تحت ظروف تؤدي للمحافظة على ثبات الروابط الببتيدية المتكونة.



ويرمز للببتيدات بعدد متبقيات الأحماض الأمينية amino acid residues مثل داي، ترائي، تتراببتيدات إلخ. أما تسمية الأوليغو ببتيدات فتستخدم للببتيدات التي تحتوي على ١٠ أو أقل من متبقيات الأحماض الأمينية. وتسمى الببتيدات ذات الوزن الجزيئي المرتفع بالبولى ببتيدات.

تتحول البوليبيبتيد إلى البروتين غير محدد ولكن بصفة عامة من المفترض وجود مائة من متبقيات الحمض الأميني على الأقل في السلسلة حتى يطلق عليها بروتين.

وتترجم الببتيدات على صورة أحماض أمينية مؤسلة كما يلي:



وتستخدم الثلاثة حروف الأولى للأحماض الأمينية كرموز تبسيطية للإشارة للببتيدات ولذلك فإن الببتيد السابق يمكن الإشارة له كما يلي:

A la S er G ly

كما يمكن استخدام حرف واحد للإشارة لتعاقب الحمض الأميني في السلاسل الببتيدية الطويلة.

ويشار للأحماض الأمينية الـ D- amino acids بالرمز PerfixD وفي المركبات التي تتضمن السلسلة الجانبية لها مجموعة وظيفية فإنه يشار إلى الرابطة بخط عمودي.

وقد جرى العرف على أن متبقيات الأحماض الأمينية التي بها مجموعة أمينية حرة تقع دائما في اليسار.

كما يتم الإشارة إلى اتجاه ارتباط الببتيدات في الببتيدات الحلقية بواسطة أسهم أي - NH → CO -

الخواص الطبيعية للببتيدات

أ التفكك Dissociation

يوضح الجدول (٢٢) قيم ثابت التفكك PK values ونقطة التعادل الكهربى لبعض الببتيدات. وقد لوحظ حموضة مجاميع الكربوكسيل الحرة

وقلوية مجاميع الأمينو الحرة في الببتيدات منخفضة بالمقارنة بالأحماض
الأمينية الحرة المقابلة. كما يؤثر تتابع الأحماض الأمينية أيضا على هذه
القيم، فمثلا: Gly ASP / ASP - Gly

جدول (٢٢): ثابت التفكك ونقط التعادل الكهربائي في بعض الببتيدات

Peptide	pK ₁	pK ₂	pK ₃	PK ₄	PK ₅	PI
Gly-Gly	3.12	8.17				5.65
Gly-Gly-Gly	3.26	7.91				5.59
Ala-Ala	3.30	8.14				5.72
Gly-Ala	2.81	4.45	8.60			3.63
Asp-Gly	2.10	4.53	9.07			3.31
Asp-Asp	2.70	3.40	4.70	8.26		3.04
Lys-Ala	3.22	7.62	10.70			9.16
Ala-Lys-Ala	3.15	7.65	10.30			8.98
Lys-Lys	3.01	7.51	10.05	11.01		10.53
Lys-Lys-Lys	3.08	7.34	9.80	10.54	11.32	10.93
Lys-Glu	2.93	4.47	7.75	10.50		6.10
His-His	2.25	5.60	6.80	7.80		7.30

ب- الصفات الحسية sensory properties

بينما تعتمد جودة الطعم للأحماض الأمينية على الوضع الفراغي، فإن
الببتيدات فيما عدا الببتيدات الثنائية الأستر الحلوة لحمض الأسبارتيك يكون
طعمها متعادلاً أو لازعاً (مرّاً). ولا علاقة لذلك بالوضع الفراغي، وكما
هو الحال في الأحماض الأمينية فإن شدة الطعم تتأثر بالصفات المحبة للماء
للسلاسل الجانبية (جدول ٢٣) ولا يؤثر تتابع الأحماض الأمينية في
السلاسل الببتيدية على شدة الطعم.

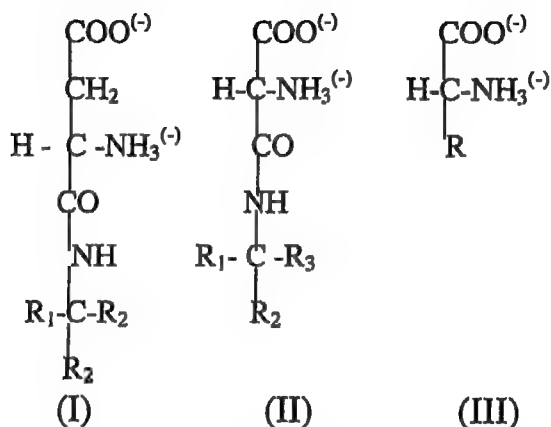
وتتكون الببتيدات ذات الطعم المر اللازع في الأغذية بفعل التفاعلات
المحللة للبروتينات، فعلى سبيل المثال يتكون الطعم المر في الجبن كنتيجة
للتسوية الكاملة، ولذلك فإن الاستخدام الواسع للإنزيمات المحللة للبروتين
لإجراء تعديل كبير في بروتينات الغذاء بدون إنتاج الطعم المر يسبب بعض
المشاكل.

جدول (٢٣): درجات الطعم وجودة بعض الببتيدات

Peptide	Taste	
	Quality	Intensity
Gly-Leuc	Bi	19-23
Gly-D-Leu	Bi	20-23
Gly-Phe	Bi	15-17
Gly-D-Phe	Bi	15-17
Leu-Leu	Bi	4-5
Leu-D-Leu	Bi	5-6
D-Leu-D-Leu	Bi	5-6
Ala-Leu	Bi	18-22
Leu-Ala	Bi	18-21
Gly-Leu	Bi	19-23
Leu-Gly	Bi	18-21
Ala-Val	Bi	60-80
Val-Ala	Bi	65-75
Phe-Gly	Bi	16-18
Gly-Phe	Bi	15-17
Phe-Gly-Phe-Gly	Bi	1.0-1.5
Phe-Gly-Gly-Phe	Bi	1.0-1.5

وقد تم اكتشاف الطعم الحلو لاسترات الببتيدات الثنائية لحمض الأسبارتيك (I) بواسطة Chance عام ١٩٦٩ للـ α L aspartyl L- phenylalanine methyl ester واستر الببتيد المتعادل لـ L- amino malonic acid (II). طعمه حلو أيضا.

وعند مقارنة تركيب كل من I , II , III وجد أن هناك علاقة ما بين الببتيدات الثنائية والحلو والأحماض الأمينية في الصورة (D) ذات الطعم الحلو. والوضع الفراغي المرغوب لمجاميع الكربوكسيل والأمينو لسلسلة الجانبية المستبدلة (R) يوجد فقط في الببتيدات من النوع I , II. وقد ظهر أن وجود حمض الـ L- asparatic acid يكون أساسيا ويكون اتصال الببتيد من خلال مجموعة الألفا كربوكسيل.

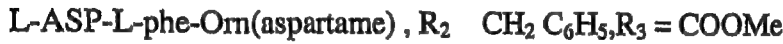


الـ R_1 ربما تكون مجموعة هيدروجين أو مجموعة CH_3 (ميثيل) بينما مجاميع الـ R_2 , R_3 تكون متغيرة فى مدى معين. وهناك أمثلة عديدة موضحة بالجدول رقم (٢٤).

جدول (٢٤): درجة الطعم لاسترات داي بيتيد لحمض الأسبارتيك وحمض المالونيك الأمينى

R^2	R^3	Taste
COOCH_3	H	8
$n\text{-C}_3\text{H}_6$	COOCH_3	4
$n\text{-C}_4\text{H}_7$	COOCH_3	45
$n\text{-C}_4\text{H}_7$	COOC_3H_5	5
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	CH_3	10
$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	CH_3	Neutral
$\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	17
$\text{COOCH}(\text{CH}_3)_7$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	Neutral
COOCH_3	$\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_5$	Bitter
$\text{CH}(\text{CH}_2)\text{C}_3\text{H}_5$	COOCH_3	Bitter
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	COOCH_3	Bitter
$\text{CH}_2\text{C}_4\text{H}_3$	COOCH_3	140
$\text{COO-2-methyl-cyclohexyl}$	COOCH_3	5-7,000
COO-fenchyl	COOCH_3	22-33,000

وتصل شدة الطعم الحلو لأقصاها بزيادة طول وحجم متبقيات الـ R_2 .
ومن الواضح أن الـ R_2 الاستبدالية يكون لها التأثير الأكبر على شدة
مستوى وقوة الطعم، والأمثلة التالية تظهر أن R_2 يجب أن تكون طويلة
نسبياً، R_3 يجب أن تكون قصيرة.



دائماً طعمه حلو بينما $L\text{-ASP-D-phe-Orn}$ يكون طعمه لازعاً.
وفى حالة أسئلة مجموعة الأمين الحرة لحمض الإسبارتيك فإن خواص
الطعم تعتمد على المجموعة المدخلة ولذلك فإن:



طعمه حلو بينما: $L\text{-Ala L-ASP-L-phe-Orn}$ يكون طعمه
غير حلو.

ويجب أن نلاحظ أن السويراسبرتام يكون طعمه حلوأ بدرجة كبيرة.
وتعتمد شدة الطعم المالح للـ Orn B-Ala على درجة الـ pH كما
يتضح من الجدول رقم (٢٥):

جدول (٢٥): تأثير حمض الهيدروكلوريك على الطعم المالح للبيتيد Orn-B-Ala

Equivalents HCl	PH	Taste	
		Salty	Sour
0	8.9	0	
0.79	7.0	0	
0.97	6.0	1	
1.00	5.5	2	
1.10	4.7	3	+/-
1.20	4.3	3.5	+
1.30	4.2	3	++

وبعض الببتيدات تظهر الطعم المالح مثل:

Ornityl B alanine hydrochloride كما يظهر من الجدول رقم (٢٦)
وربما تستخدم كبديل لكلوريد الصوديوم.

جدول (٢٦): بعض الببتيدات ذات الطعم لمحي

Peptide	Taste	
	Threshold (mmol/l)	Quality
Orn-β-Ala-HCl	1.25	3
Orn-γ-Abu-HCl	1.40	3
Orn-Tau-HCl	3.68	4
Lys-Tau-HCl	5.18	4
NaCl	3.12	3

Orn: ornithine, B Ala: B alanine, γ Abu: γ aminobutyric acid, Tau: taurine.

الببتيدات الخاصة Individual peptide

تنتشر الببتيدات بصورة واسعة في الطبيعة وتؤثر عادة في الأنشطة البيولوجية النوعية (بببتيدات هرمونية بببتيدات تركيبية بببتيدات تعمل كمضادات حيوية). وفيما يلي سيتم تناول عدد من الببتيدات ذات الأهمية في التركيب الكيميائي للأغذية:

١- الجلوتاثيون Glutathione

ينتشر الجلوتاثيون (γ-L- glutamyl L- cysteinyl gly cine) بصورة واسعة في الحيوانات والنباتات والكائنات الحية الدقيقة، ومما يثير الاهتمام في تركيب هذا الببتيد هو ارتباط حامض الجلوتاميك من خلال مجموعة الجاما كربوكسيل، وهذا الببتيد يعتبر مرافقاً أنزيمياً للـ glyoxalase.

ويؤثر الجلوتاثيون في النقل النشط للأحماض الأمينية ويستخدم في العديد من التفاعلات من النوع redox-type، كما يؤثر في الخواص الريولوجية لعجينة دقيق القمح من خلال تقاطع الـ thio disulfide مع جلوتين القمح. ويؤدي التركيز المرتفع من الجلوتاثيون المختزل في دقيق إلى اختزال روابط الداي سلفيد في البروتين، ويقابل ذلك انخفاض في الوزن الجزيئي لبعض البروتينات المكونة لعجينة الجلوتين.

٢- الكارنوزين Carnosine الأسرين Anserine والبالنين B alenine

هذه الببتيدات جديرة بالاهتمام نظرا لاحتوائها على: B- amino acid حيث يرتبط ال B- alanine مع ال- L-histidine or 1-methyl L-histidine or 3-methyl L-histidine وهي موجودة في مستخلص لحم و عضلات الفقاريات.

والمعلومات المتوفرة عن كمية هذه الببتيدات الموجودة في اللحوم تظهر في الجدول رقم (٢٧):

جدول (٢٧): محتوى أنسجة اللحوم المختلفة من الكارنوزين والأسرين والبالنين مقترنة كنسبة مئوية

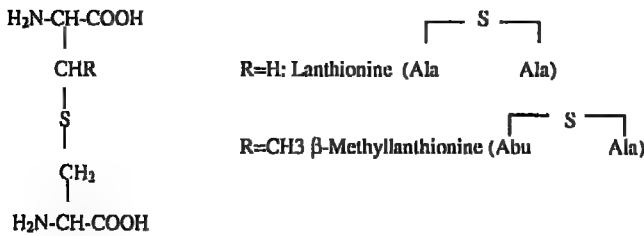
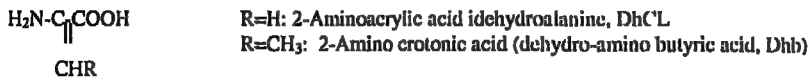
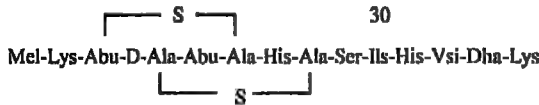
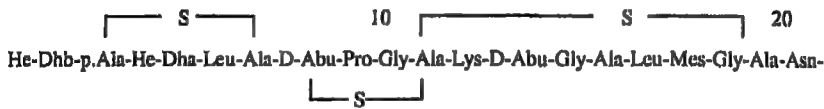
Meat	Carnosine	Anserine	Balenine	Σ
Beef muscle tissue	0.15-0.35	0.01-0.05		0.2-0.4
Beef meat extract	3.1-5.5	0.4-1.0		4.4-6.2
Chicken meat	0.01-0.1	0.05-0.25		
Chicken meat extract	0.7-1.2	2.5-3.5		
Whale meat				ca.0.3
Whale meat extract a	3.1-5.9	0.2-0.6	13.5-23.0	16-30
Whale meat extract b	2.5-4.5	1.2-3.0	0.0-5.2	3.5-12.0

يسود الـ Carnosine في أنسجة عضلات الأبقار بينما الـ anserene هو السائد في لحوم الدواجن. ويعبر الـ Balenine مركب مميز لعضلات الحيتان. وتستخدم هذه الببتيدات في التحليلات التي تجرى لمعرفة تطابق مستخلصات اللحوم والدور الفسيولوجي لها غير واضح. وهذه الببتيدات ربما تساعد على إعادة تنشيط الخلايا المستهلكة أو المنهكة أي أن الخلايا تسترد قدرتها على الانبساط (excitability) وقدرتها على الانقباض. وربما يعمل الـ Carnosine كجهاز إرسال للإشارات العصبية التي تتطلبها عملية الإدراك الحسي.

٣- النيسين Nisin

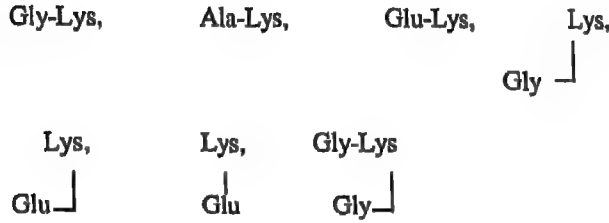
يتم تكوين هذا الببتيد بواسطة العديد من سلالات الـ:

Streptococcus lactis (Langfield N- group) ويحتوى على عدد من الأحماض الأمينية غير المعتادة (الشاذة) كما يحتوى على خمسة جسور إيثيرية كبريتية مثل: Dehydroalanine ، Dehydro B- methyl alanine ، Lanthionine ، B- methyl L anthionine.



النيسين له تأثير مضاد تجاه الكائنات الحية الدقيقة الموجبة لجرام مثل: Lactic acid bacteria , Streptococcus , Bacilli and Clostridia والکائنات الحية الأخرى اللاهوائية المتجربة. ويبدأ النيسين في العمل ضد الغشاء السيتوبلازمى فى الحال فور إنبات الجراثيم، ولهذا السبب فإن تأثير النيسين ضد الجراثيم يكون أكبر منه تجاه الخلايا الخضرية. وقد تم إجازة استخدام النيسين كمادة حافظة فى العديد من الدول حيث يستخدم لإعاقة نمو اللاهوائيات فى الجبن ومنتجاتها وخاصة فى الجبن الراس والجبن المطبوخ لتثبيط التخمر بواسطة حامض البيوتيريك. ويسمح باستخدام النيسين فى تغليب الخضر باستخدام ظروف تعقيم متوسطة.

٤ - ببتيڊات الئيسين Lysine peptide



تعتبر ذات صفات جيدة مثل الئيسين فى تجارب التغذية على الفئران. وهذه الببتيڊات تعوق تفاعل التلون البنى مع الجلوكوز. ولهذا السبب فإنه يمكن إحلالها محل الئيسين فى الأغذية المدعمة المحتوية على السكريات والتي لا بد من معاملتها حراريا.

ثالثا: البروتينات Proteins

تتكون البروتينات مثل الببتيڊات من الأحماض الأمينية والتي ترتبط مع بعضها بروابط أميدية. وهناك بعض العناصر المختلفة التى تتحد مع البروتين من خلال الروابط التساهمية. ومثال على ذلك الفوسفور بروتينات مثل كازين اللبن. وفسفاتين صفار البيض والذى يحتوى على حمض الفوسفوريك مرتبط برابطة أسترية مع متبقيات حمض السرين والثريونين، الجلوكوبروتينات مثل K- casien، للمركبات المختلفة لبياض وصفار البيض، كولاجين الأنسجة الضامة، بروتين السيرم لبعض أصناف السمك. وتحتوى الجليكوبروتينات على واحد أو أكثر من السكريات الأحادية أو وحدات الأوليجوسكريدات والتي ترتبط G- gly cosidically مع السرين، الثريونين أو الدلتا هيدروكسى لئيسين أو ترتبط N- gly cosidically مع الأسبراجين.

ويعتمد تركيب البروتين على تتابع الأحماض الأمينية (البناء الأولى) والتي تحدد الشكل أو التركيب الجزيئى (التركيب الثانى والثلاثى).

ويوجد البروتين فى بعض الأحيان على صورة كتل جزئية والتي تتركب فى شكل هندسى منظم (التركيب الرباعى).

تختلف الشحنة الإجمالية للبروتين والتي هي عبارة عن المجموع المطلق لكسل الشحنات الموجبة والسالبة عن تلك التي يطلق عليها الشحنة الصافية، والتي تعتمد على رقم الـ pI وهي تكون إما سالبة أو موجبة أو صفر. وعندما تكون الشحنة الصافية صفر والشحنة المطلقة أقصى ما يمكن عند نقطة التعادل الكهربى فإن ارتفاع أو انخفاض رقم الـ pI يؤدي لزيادة الشحنة الصافية للحد الأقصى بينما تكون الشحنة الإجمالية أقل ما يمكن عند نقطة التعادل الكهربى.

وحيث إن البروتينات لا تتفاعل مع البروتونات فقط ولكن مع بعض الأيونات الأخرى فإنه يوجد اختلاف واضح ما بين نقطة التعادل الأيونى $isoionic\ point$ ونقطة التعادل الكهربى $isoelectric\ point$ وتعرف نقطة التعادل الأيونى برقم الـ pI لمحلول البروتين المخفف إلى أبعد حد والذي لا يحتوى على أيونات أخرى فيما عدا أيونات الأيدروجين الموجبة وأيونات الهيدروكسيل السالبة.

ويمكن إكساب المحلول البروتينى ذلك باستخدام الديلزة الزائدة تجاه الماء. ويلاحظ أن نقطة التعادل الأيونى ثابتة لمواد محددة بينما نقطة التعادل الكهربى مختلفة، ويعتمد ذلك على وجود الأيونات وتركيزها وعند وجود الأملاح بمعنى أنه عندما يكون الارتباط مع الأنيونات أقوى من الكاتيونات فإن نقطة التعادل الكهربى تكون أقل من نقطة التعادل الأيونى والعكس صحيح عندما يكون الارتباط بالكاتيونات هو الغالب.

ويمكن تقسيم البروتينات أو تصنيفها على أساس التركيب، والوظائف البيولوجية، وخواص الذوبان، وكمثال على ذلك فإن البروتينات البسيطة تنحلل مائياً وتعطى أحماضاً أمينية فقط بينما البروتينات المرتبطة تحتوى على مكونات بخلاف الأحماض الأمينية. والتركيب البنائى المميز للبروتينات يتغير بالعوامل المسببة للذاتية مثل الحرارة الحامض القلوى اليوريا بتركيز ٨ مولر .

الخواص الطبيعية للبروتينات

١- التفكك Dissociation

البروتينات لها صفات أمفوتيرية مثل الأحماض الأمينية. واعتمادا على رقم الـ pH فإن البروتينات وجدت على صورة أنيونات، كاتيونات ثنائية التكافؤ أو أيونات ثنائية القطب Zwitter ions.

وتختلف البروتينات في مجاميع الكربوكسيل والالفا أمينو، وبما أن هذه المجاميع ترتبط مع بعضها بواسطة الروابط الببتيدية فإن اكتساب أو فقد البروتينات للمجاميع الطرفية الحرة يكون محدوداً نتيجة لذلك فإن معظم المجاميع الفعالة في التفكك تنشأ عن السلاسل الجانبية.

ويوضح الجدول رقم (٢٨) قائمة بثابت التفكك لبعض مجاميع البروتين.

جدول (٢٨): قيم الـ pK لسلاسل البروتين الجانبية

Group	pK (25°C)	Group	PK (25°C)
α-Carboxyl-	3-4	Imidazolium-	4-8
β,γ-Carboxyl-	3-5	Hydroxy-	
α-Ammonium-	7-8	(aromatic	9-12
ε-Ammonium-	9-11	Thiol	8-11
Guanidinium-	12-13		

وعند نقطة التعادل الكهربى يكون البروتين غير ذائب ويتجه معظمه للترسيب (التعادل الكهربى الترسيبى) ويصل للحد الأقصى للتبلور، كما أن لزوجة البروتينات الذائبة وقوة الانتفاخ للبروتينات الذائبة تصل إلى الحد الأدنى عند نقطة التعادل الكهربى.

وعندما يكون تركيب الأحماض الأمينية للبروتين معروفاً فإن نقطة التعادل الكهربى يمكن استنتاجها بإتباع الصيغة التالية:

$$PI = 10 \log Q_{PI} + 7.0$$

حيث Q_{PI} عبارة عن مجموع الانحرافات في نقاط التعادل الكهربى لجميع الأحماض الأمينية المشاركة عن النقطة الطبيعية:

$$Q_{PI} = \frac{4.2. nAsp + 3.8 m3 Glu}{3.8 qArg + 2.6r Lys + 0.5 sHis}$$

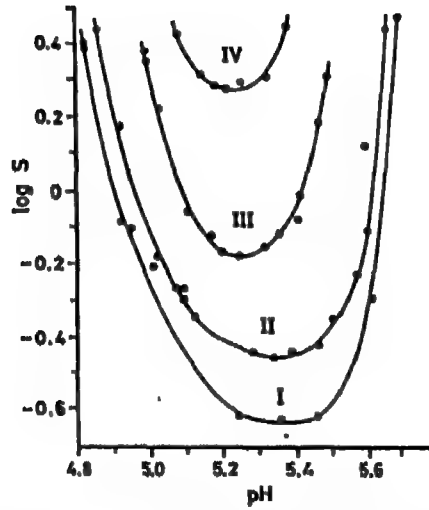
وهذه الصيغة تضعف فى حالة ما تكون المجاميع الحامضية والقاعدية موجودة على صورة مخفية masked form.

٢- النشاط الضوئى Optical activity

لا يرجع النشاط الضوئى للبروتينات إلى عدم التماثل الموجود فى الأحماض الأمينية فقط ولكن يعزى أيضا إلى الـ Chirality الناتج من ترتيب سلاسل الببتيدات. والمعلومات المتعلقة بتركيب البروتينات يمكن الحصول عليها عن طريق تسجيل الدوران الضوئى الشتى Optical (ORD) rotary dispersin أو من التلوانية الدائرية circular (CD) dichrosim خاصة فى المدى الذى يحدث عنده امتصاص للروابط الببتيدية عند طول موجى ١٩٠ - ٢٠٠ نانوميتر .

٣- الذوبان Solubility الادرتة Hydration قسوة الانتفاخ Swelling power

تختلف درجة ذوبان البروتينات. وهى تتأثر بعدد المجاميع القطبية والغير قطبية وترتيبها داخل الجزيء. وبصفة عامة تذوب البروتينات فى المذيبات القطبية القوية فقط مثل: الماء، الجليسرول، farmamide، الداى ميثيل فورم اميد أو حمض الفورميك. ومن الجدير بالملاحظة أن البروتينات فى المحاليل المنخفضة القطبية نادرا ما تكون ذائبة (مثل البرولامينات). ويعتمد الذوبان فى الماء على رقم الـ pII وتركيز الأملاح ويوضح الشكل رقم (١٢) هذه العلاقة فى حالة البيتا لاكتوجلوبولين.



شكل (١٤): تأثير رقم الحموضة والقوة الأيونية على درجة ذوبان البييتالاكتوجلوبين .

وعندما تكون القوى الأيونية منخفضة فإن الذوبان يزداد بزيادة القوة الأيونية ويكون الذوبان أقل ما يمكن (نقطة التعادل الكهربى) عند تغير رقم الـ pH من ٥,٤ إلى ٥,٢ وهذا التغير يرجع إلى أفضلية ارتباط الأنبيونات بالبروتين. وعندما يحتوى البروتين على مجاميع مكشوفة كارهة للماء كافية عند نقطة التعادل الكهربى فإن تجمعها يكون راجعا إلى النقص فى التنافر الألكتروستاتيكي بواسطة روابط الجزيئات الكارهة للماء ويحدث ترسيب للبروتين، وفى المقابل عندما يكون التفاعل ما بين الجزيئات الكارهة للماء فقط ضعيفا فإن البروتين يظل ذائبا حتى عند نقطة التعادل الكهربى، وهذا يرجع إلى الأدرته *Stevic repulsion* , *hydration* وفى الحقيقة فإن للأملاح الطبيعية تأثيرين على ذوبان البروتين: ففى التركيزات المنخفضة تزداد درجة ذوبان البروتينات (*Salting in effect*) نتيجة لإعاقة قوى الارتباط بين الجزيئات. ويكون لو غاربتم الذوبان (S) متناسبا مع القوة الأيونية (U) عند التركيزات المنخفضة.

$$\log S = K \cdot u .$$

وتقل درجة ذوبان البروتينات (Salting out effect) عند التركيزات المرتفعة من الأملاح، وهذا يرجع إلى ميل أيونات الأملاح إلى الأدرته وفي هذه الحالة تطبق المعادلة التالية:

$$\log S = \log S_0 - K \cdot u.$$

:where

S_0 = Solubility at $u = 0$

K = Salting out Constant .

ويمكن ترتيب الأنيونات والكاتيونات في وجود نفس الأيون المضاد كالاتي اعتمادا على الـ Salting out effect.



والأنسيونات المتعددة التكافؤ تكون أكثر تأثيرا عن الأنيونات الأحادية التكافؤ، بينما الكاتيونات الثنائية التكافؤ تكون أقل تأثيرا من الكاتيونات الأحادية التكافؤ.

وحديث إن البروتينات عبارة عن مواد قطبية فإنها تتأثر في الماء ودرجة الامتصاص للماء أي الأدرته (جرام الماء اللازم لأدرته / جرام بروتين) مختلفة حيث تكون ٠,٢٢ في حالة Ovalbumin (في كبريتات الأمونيوم)، ٠,٠٦ للـ edestin (في كبريتات الأمونيوم)، ٠,٨ للبيتا جلاكتو جلوبيولين، ٠,٣ للهيموجلوبين. وتقريبا فإن ٣٠٠ من جزيئات الماء تكون كافية لتغطية سطح الـ Lysozyme (حوالي 6000 \AA^2).

انتفاخ البروتينات الغير ذائبة يكون متوازيا مع أدرته البروتينات الذائبة والتي تؤدي إلى إدخال الماء بين سلاسل الببتيدات فتحدث زيادة في الحجم فتحدث تغيرات أخرى في الخواص الطبيعية للبروتين. فعلى سبيل المثال يزداد إبعاد الميوفبيريل بمقدار ٢,٥ مرة عن القيمة الأصلية أثناء الشطف بمحلول كلوريد الصوديوم (مول / لتر) والتي يقابلها زيادة في الحجم تبلغ ستة أضعاف. وكمية الماء الممتصة بواسطة عملية الانتفاخ يمكن أن تساوي

التضاعف الحادث في الوزن الجاف للبروتين. فمثلا تحتوي الأنسجة العضلية على ٣,٥ - ٣,٦ جرام ماء لكل جرام من المادة البروتينية الجافة.

ويمكن تقدير قوة البروتين على الاحتفاظ بالماء باتباع المعادلة التالية:

$$a = f_c + 0.4 f_p + 0.2 f_n$$

fraction of charged , polar , neutral amino acid residues : a: g water/g protein , f_c , f_p , f_n

٤- تكوين وثبات الرغوة Foam and foam stability

تعمل البروتينات كمركبات لتكوين الرغوة وثباتها في العديد من الأغذية كما في حالة العجائن المخبوزة، الحلوى، البيرة. وهذه الصفات تختلف من بروتين لآخر. حيث يكون الببومين السيرم رغوة ممتازة بينما الببومين البيض عكس ذلك. ومخلوط البروتينات مثل بياض البيض يكون ملائما لهذا الغرض بدرجة كبيرة حيث يسهل الجلوبيولين تكوين الرغوة، Ovomucin يثبت الرغوة أما الببومين البيض، Conolbumin فإنه يجيز هذا الثبات من خلال التخثر الحراري.

والرغوة عبارة عن انتشار للغازات في السوائل. وتثبت البروتينات الرغوة عن طريق تكوين فيلم مرن متماسك حول فقاعات الغاز. وأثناء الاندماج يدمص البروتين على سطح الانفصال من خلال المناطق الكارهة للماء، ويلى ذلك انتشار جزيء (دنثرة سطحية) ويسهل خفض التوتر السطحي الناتج من ادمصاص تكوين سطوح انفصال جديدة وفقاعات غازية إضافية. ويساعد الانتشار الجزيء للبروتين على تكون فيلم ثابت حول الفقاعات الغازية.

ويتميز البروتين المثالي لتكوين وثبات الرغوة بعدة مميزات مثل: الوزن الجزيئي المنخفض، السطح الكارهة للماء بشدة، درجة الذوبان العالية، سهولة الدنترة، أن يحمل شحنات صافية صغيرة عند بلوغه pH الغذاء.

ويمكن تحسين الخواص المميزة للبروتين في تكوين وثبات الرغوة عن طريق إجراء بعض التحويرات الطبيعية والكيميائية. فمثلا التحليل الإنزيمي للجزيء يؤدي إلى تكوين جزيئات أصغر سريعة الانتشار مع تحسين درجة

ذوبانها و حدوث فقد للمجاميع الكارهة للماء. والضرر الذي ينتج عن ذلك يتمثل في انخفاض ثبات الغشاء، وفقد القدرة على التخثر .

كما يمكن أيضا تحسين هذه الصفات المميزة عن طريق إدخال شحنات أو مجموعات طليعية أو إجراء ذائرة حرارية جزئية. وحديثا تم اختبار إضافة البروتينات مثل 'lupeines' والتي تؤدي إلى زيادة واضحة في اتحاد البروتين مع الغشاء، وتسمح بتكوين الرغوة في الأنظمة الدهنية.

٥- تكوين الجل Gel formation

الجيليات عبارة عن أنظمة منتشرة تتكون من مركبين على الأقل والتي يكون فيها الوسط المنتشر في الـ dispersant شبكة متماسكة وهي تتغير بفقدان السيولة والمرونة والمقدرة على التشوه. وتقع الجيلات بين المحاليل التي يوجد بها قوى تتأثر بين الجزيئات، ووسط الانتشار هو السائد، وتكون مترسبة حيث يكون التفاعل القوى بين الجزيئات هو الغالب ويجب أن نفرق ما بين نوعي الجل. الشبكة البوليميرية Polymeric network، التجمع الانتشاري aggregated dispersions. ومن أمثلة الشبكة البوليميرية الجل المتكون بواسطة الجيلاتين والسكريات العديدة مثل الأجار، الكارجينان، ويتم تكوين الشبكة ثلاثية الأبعاد بواسطة تجمع الجزيئات الدقيقة غير المرتبة من خلال الترتيب التركيبي الجزيئي حيث يتكون حلزون ثنائي. والصفات المميزة لهذا النوع من الجل تتمثل في انخفاض تركيز البوليمير والشفافية والتركيب الناعم. ويحدث تكوين للجل عند pH معين بواسطة إضافة أيونات محددة أو عن طريق التسخين والتبريد.

ونظرا لأن التجمع يحدث غالبا بواسطة الروابط الهيدروجينية الموجودة بين الجزيئات والتي تتحطم بسهولة عندما تسخن فإن الشبكة البوليميرية تعتبر thermo reversible أي أن الجل يتكون بتبريد المحلول وينصهر مرة أخرى عندما يسخن.

ومن أمثلة التجمع الانتشاري aggregated dispersion الجل المكون بواسطة البروتينات الكروية بعد تسخينها وذائرتها. ويؤدي التسخين الانتشاري thermal unfolding للبروتين إلى فقد سلاسل الأحماض

الأمينية الجانبية والتي ربما تدخل في تفاعل ما بين الجزيئات. ويلي ذلك حدوث التجمع في حين تتكون تجمعات كروية صغيرة والتي تتحد مكونة خيوطاً مجدولة وهذا التفاعل يؤسس الشبكة الجيلية. وقبل أن يتكون جل بواسطة التجمع الغير مرتب فإنه من الضروري توافر تركيز عال من البروتين (٥ - ١٠ %). ويجب أن يكون معدل التجمع أقل من معدل الانتشار وإلا يتكون جل رديء خشن التركيب كما يحدث في المنطقة القريبة من نقطة التعادل الكهربى، وتعتمد درجة الدنترة اللازمة لبدية التجمع على البروتين وحيث إن الدنترة الجزئية تؤدي إلى فقد المجموعات الكارهة للماء الأولية فإن الروابط الهيدروجينية بين الجزيئات تكون هي السائدة والتي تنتج خواص ثرموبلاستيكية thermo isreversable لهذا النوع من الجل الذى يختلف عن الجل من النوع الرجعى حراريا thermo revessable gel المثبت بواسطة الروابط الهيدروجينية. ومن خواص الجل الثرموبلاستيكى أنه لا يتحول للقوام السائل بالتسخين ولكن يمكن أن يصبح ناعماً أو منكمشاً.

ويمكن تحسين المقدرة على تكوين الجل عن طريق إضافة الأملاح حيث تؤدي الزيادة المتوسطة في القوة الأيونية إلى زيادة التفاعل ما بين الجزيئات الصغيرة المشحونة أو الجزيئات المتجمعة بواسطة الشحنات المستترة بدون حدوث ترسيب، ومثال على ذلك التخثر الحرارى لفول الصويا الخام (tofu) الذى يتم تعزيزه بإضافة أيونات الكالسيوم.

٦- التأثير الاستحلابى Emulsifying effect

المستحلبات عبارة عن نظم منتشرة تتكون من واحد وأكثر من السوائل الغير قابلة للامتزاج. وهذه المستحلبات تثبت بواسطة عوامل الاستحلاب والتي تكون فيلماً ما بين السطوح البينية وتمنع الأوجه المنتشرة من التدفق معاً. ونتيجة لهذه الخصائص الطبيعية فإن البروتينات يمكن أن تعمل على ثبات المستحلبات مثل اللبن، وتعتمد صلاحية البروتينات كمعامل استحلاب على معدل انتشارها إلى السطوح البينية، قابليتها للانمصاص على هذه السطوح وقابليتها للتشوه في الشكل تحت تأثير الشد الواقع بين السطحين (الدنترة السطحية). ويعتمد معدل الانتشار على درجة الحرارة، الوزن

الجزئى والذى يتأثر تباعا بالـ pH والقوة الأيونية. وتعتمد القابلية للأدمصاص على المجموعات الهيدروفيلية (المحبة للماء) والهيدروفوبية (الكارهة للماء) المعرضة (المكشوفة) وبالتالي على الأحماض الأمينية الجانبية بالإضافة الى الـ pH. والقوة الأيونية ودرجة الحرارة. ومن ناحية ثبات الشكل فإنه يعتمد على تركيب الأحماض الأمينية، الوزن الجزيئى والروابط الثنائية الكبريت الموجودة بين الجزيئات.

وبناء على ذلك فإن البروتين المثالى كعامل استحلاب للأنظمة من النوع زيت فى ماء oil in water emulsion يجب أن يكون ذا وزن جزيئى منخفض نسبيا، متوازن فى تركيب الأحماض الأمينية والشحنات الموجودة عليها، درجة ذوبانه فى الماء عالية، يحتوى على مشتقات قطبية وغير قطبية، يكون سطوحا كارهة للماء Surface hydrophobicity وثابت فى الشكل نسبيا.

تأثير المعاملات التكنولوجية Effect of technological treatments

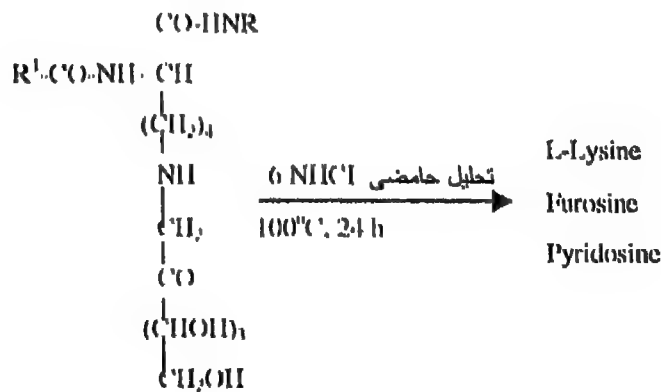
تعتمد طبيعة ومدى التفاعلات الكيميائية التى تحدث فى البروتين لمعاملات التكنولوجية لتصنيع الأغذية على عدد من العوامل مثل تركيب الغذاء وظروف المعاملات مثل درجة الحرارة، الـ pH وتوافر الأكسجين. ونتيجة لهذه التفاعلات فإن القيمة الغذائية للبروتين ربما يحدث لها انخفاض بسبب:

- ١- هدم الأحماض الأمينية الأساسية.
- ٢- تحول الأحماض الأمينية الأساسية إلى مشتقات غير قابلة للتمثيل.
- ٣- انخفاض قابلية البروتين للهضم نتيجة لتكوين الروابط المتقاطعة بين أو داخل السلاسل.

ومن الممكن أيضا تكوين ناتجات التخطيم السامة. ويخضع تحديد التغيرات الفسيولوجية والتغذية التى تحدث بسبب معاملات الأغذية لبعض الجدل والاراء المعارضة. ويسود تفاعل ميلارد Maillard reaction

لمجموعة الـ E- amino لحمض الليسين في وجود السكريات المختزلة مثل اللاكتوز والجلوكوز والتي ترتبط مع البروتين مكونة:

L- N- deoxy lactosyl 1- lysine or L- N- deoxy fructosyl 1- lysine على التوالي. ولا يستفاد من الليسين بيولوجيا على هذه الصورة. والتحليل الحامضى للنواتج الأولية لهذا التفاعل ينتج الليسين بالإضافة إلى نواتج التحطيم وهى الـ pyridosine , furosine بنسب ثابتة.



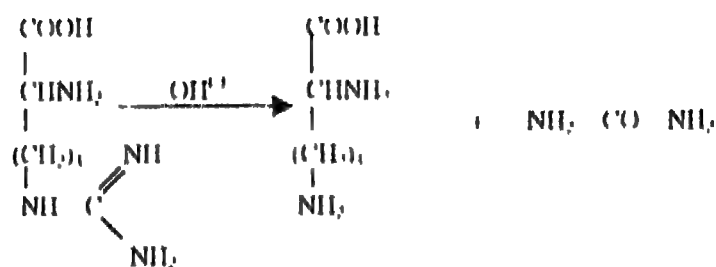
والسكريات غير المختزلة مثل السكروز يمكن أن تحدث فقدا في الليسين عندما تكون الظروف ملائمة لتحليل السكريات. ويحدث فقد في الأحماض الأمينية الناتجة مثل الثريونين، الأرجنين، الليسين، السستين، السرين وبعض الأحماض الأمينية الأخرى عند قيم الـ pI المرتفعة. وتحتوى نواتج تحليل البروتين بالقواعد عادة على بعض المركبات غير المعتادة مثل: ornithine, β-aminoalanine, lysinoalanine , ornithinoalanine, lanthionine, methyllanthionine and D-alloisoleucine.

بالإضافة إلى بعض الأحماض الأمينية الأخرى الموجودة على الصورة (D) ويؤدى التحليل الحامضى للروابط المتقاطعة في البروتين إلى إنتاج أحماض أمينية شاذة (غير معتادة) موضحة بالجدول رقم (٢٩):

جدول (٢٩): تكوين الأحماض الأمينية بواسطة المعاملة القلوية للبروتينات

Name	Formula
3-N-Lysinoalanine (R=H)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CHNH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$
3-N-Lysino-3-methyl- alanine (R=CH ₃)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CHNH}_2 \\ \\ \text{CH(R) - NH - (CH}_2\text{)}_4 \end{array}$
3-N-Ornithinoalanine (R=H)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CHNH}_2 \\ \\ \text{CH(R) - NH - (CH}_2\text{)}_3 \end{array}$
3-N-Ornithiono-3-methyl- alanine (R=CH ₃)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CHNH}_2 \\ \\ \text{CH(R) - NH - (CH}_2\text{)}_3 \end{array}$
Lanthionine (R=H)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CHNH}_2 \\ \\ \text{CH(R) - S - CH}_3 \end{array}$
3-Methylalanine (R=CH ₃)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CHNH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
3-Aminoalanine (R=H) 2,3-Diamino butyric acid (R=CH ₃)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CHNH}_2 \\ \\ \text{CHRNH}_2 \end{array}$

ويتكون حمض الأورنثين ornithine من خلال انقسام حمض الأرجنين كما يلي:

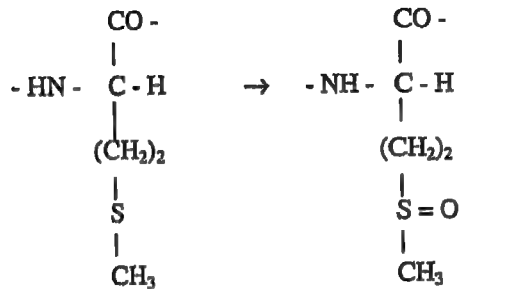


ويتم تكوين الأحماض الأمينية (D) بواسطة إزالة البروتون عن طريق لـ $2C^-$ Carbanion. والتفاعل مع حمض L-isoleucine له أهمية خاصة حيث إن هذا الحمض هو أيسومر لحمض الـ D-alloisoleucine والذي يختلف عن باقي الأحماض الـ (D) في أنه diastereoisomer وله وقت ظهور retention time يختلف عن الـ L-isoleucine مما يجعل من الممكن تقديره مباشرة من كروماتوجرام الأحماض الأمينية.

ويؤدي تسخين البروتين في الحالة الجافة عند الـ pH المتعادل إلى تكوين روابط أيزوببتيدية isopeptide bonds ما بين الـ E-amino groups لمشتقات حمض الليسين ومجاميع البيتا أو الجاما كربوكس أميد لمشتقات حمض الأسباراتيك أو الجلوتامين.

وهذه الروابط الأيزوببتيدية تنقسم خلال التحليل الحامضي للبروتين ولذلك لا تعتبر مسئولة عن ظهور الأحماض الأمينية الغير معتادة، وتؤدي المعاملة الحرارية الشديدة للبروتين في وجود الماء إلى زيادة التحطيم الشامل.

وتشمل التغيرات الأوكسيدية في البروتين في البداية الميثيونين الذي يكون بسرعة نسبية الميثيونين سلفوكسيد methionine sulfoxide.



ويظهر أن تكوين الميثيونين سلفوكسيد يكون مرتبطاً مع أكسدة الليبيدات، الفينول المؤكسد والتعرض للضوء في وجود الأكسجين والمواد الحساسة مثل الريبوفلافين. وبعد اختزاله في جسم الكائن الحي إلى

الميثيونين فإنه يظهر بوضوح أن البروتين المرتبط بالميثيونين سلفوكسيد يمكن الاستفادة منه بيولوجيا.

ويوضح الجدول رقم (٣٠) مدى تكوين الأحماض الأمينية (D) كنتيجة لمعاملة البروتين بالقلويات.

جدول (٣٠): تكوين الأحماض الأمينية من التحليل القلوى للبروتينات

Protein	Heating time (h)	D- Asp (%)	D- Ala	D- Val	D- Leu	D- Pro	D- Glu	D- Phe
Casein	0	2.2	2.3	2.1	2.3	3.2	1.8	2.8
	1	21.8	4.2	2.7	5.0	3.0	10.0	16.0
	3	30.2	13.3	6.1	7.0	5.3	17.4	22.2
	8	32.8	19.4	7.3	13.6	3.9	25.9	30.5
Wheat Gluten	0	3.3	2.0	2.1	1.8	3.2	2.1	2.3
	3	29.0	13.5	3.9	5.6	3.2	25.9	23.3
Promine	0	2.3	2.3	2.6	3.3	3.2	1.8	2.3
D (Soya Protein)	3	30.1	15.8	6.6	8.0	5.8	18.8	24.9
Lactal-Bumin	0	3.1	2.2	2.9	2.7	3.1	2.9	2.3
	3	22.7	9.2	4.8	5.8	3.6	12.2	16.5

* تركيز محلول البروتين ١% في أيدروكسيد صوديوم ١٠.١ عيارى درجة الـ pH ١٢.٥ ودرجة الحرارة ٦٥° م.

وقد اتضح أن تكوين الـ lysinoalanine لا يتأثر فقط بالـ pH ولكن أيضا بمقدار البروتين .

ويظهر الجدول رقم (٣١) محتوى حمض الـ Lysinoalanine في المنتجات الغذائية المعاملة صناعيا أو المحضرة تحت الظروف المنزلية المعتادة، ويتأثر المحتوى بوضوح بنوع الغذاء وظروف المعاملة.

وعند تعريض الأغذية للإشعاع يتكون أرثو-هيدروكسي فنيل الانين والذي يسمى أورثوتيروزين من خلال تفاعل الفينيل الانين مع شقوق الهيدروكسيل.

ويمكن الكشف عن هذا المركب في التحليلات باستخدام جهاز HPLC fluorescence detection or electro chemical detect وهو تحت الدراسة لاتخاذ كدليل على تعرض الطعام للإشعاع. وتعتمد الكمية المتكونة على جرعة الإشعاع ودرجة الحرارة.

جدول رقم (٣١) : - محتوى الأغذية من الـ Lysinoalanine

Food	Origin-Treatment	Lysinoalanine (mg/kg protein)
Frankfurter	Raw	0
	Cooked	50
	Roasted in oven	170
Chicken drums	Raw	0
	Roasted in oven	110
	Roasted in micro wave oven	200
Egg white, fluid		
Egg-white	Boiled	
	(3 min)	140
	(10 min)	270
	(30 min)	170
	Baked	
	(10 min/150°C)	350
	(30 min/150°C)	1100
Dried egg white		160-1820
Condensed milk,		
Sweetened		360-540
Condensed milk,		
Unsweetened		590-860
Milk product for		
Infants		150-640
Infant food		<55-150
Soya protein isolate		0-370
Hydrolyzed		
Vegetable protein		40-500
Cocoa-powder		130-190
Na-caseinate		45-560
Na-caseinate		400-6900
Ca-caseinate		250-4320

التغيرات التى تحدث فى الخواص الطبيعية للبروتينات

لقد كان من الصعوبة بمكان فهم وتعريف كلمة Denaturation تعريفا كاملا وواضحا. فقد درست هذه الظاهرة الطبيعية على البروتينات بواسطة العديد من الباحثين قرابة نصف قرن من الزمان، ولكن رغم ذلك لم يتمكن أحدهم من معرفة هذه الظاهرة معرفة كاملة. وسبب صعوبة البحث فى هذه الظاهرة كانت ترجع إلى العدد الكبير جدا من العوامل المشتركة المتغيرة Parameters الداخلة فى دراسة البروتينات. وقد ظهر فى العشر سنوات الأخيرة عدد كبير جدا من التعريفات لهذه الظاهرة وسوف نشير إلى بعضها فيما يلى:

Denaturation

- هو التغير فى جزئى البروتين الأصيلى والذى يجعل جزئى البروتين غير قابل للذوبان فى المحاليل التى كان يذوب فيها قبل.
 - هو أى تعديل (غير تحلىلى) فى التركيب الوحيد للبروتين الأصيلى والذى ينشط التغيرات المعروفة فى الخواص الكيماوية والطبيعية والبيولوجية. وكلمة Denaturation من المحتمل أن تشتمل على تغيرات فى الخواص الطبيعية وبدرجة أقل فى الخواص الكيماوية. ومعظم التغيرات فى الصفات الطبيعية هى عبارة عن تغيرات فى الروابط الثانوية مثل الرابطة الأيونية ثنائية القطب، الرابطة الهيدروجينية ورابطة فان دير فالس وكذلك فى المواضع الدائرة حول الروابط الفردية التى يتحكم فيها تركيب الروابط الزوجية.
 - هو التغير فى جزئيات البروتين الطبيعى حيث واحدة أو أكثر من الخواص تغير مقاسه تحت مرجع قياسى معين من الاشتراطات.
- واصطلاح Denaturation يعبر عن التأثير فى البروتين الأصيلى بواسطة الحرارة، الحمض، القلوى، وعوامل أخرى كيماوية وطبيعية متنوعة، والتى تسبب تغيرات ملموسة فى تركيب البروتين.

- هو ذلك القسم من التفاعلات التي تؤدي إلى تغيرات في تركيب جزئيات البروتين الكبيرة بدون تغير في وزنها الجزيئي.

ويمكن تقسيم الـ Denaturation الى نوعين:

١- جزئى: عبارة عن تغيرات حقيقية في التركيب تحدث في الجزيء.

٢- عملى: تغيرات في الخواص القياسية.

أما التعريف العام الوحيد للاصطلاح Denaturation of protein فيعرف على أنه أى تعديل في التركيب الثانوى الثلاثى أو الرباعى الجزئى البروتين باستثناء أى تكسير فى رابطة التكافؤ.

كما سبق فى التعريف العام لهذه الظاهرة، كذلك أيضا هناك عدد كبير من العوامل المشتركة المتغيرة (مثل الخواص الطبيعية للبروتينات والعوامل التى تؤدي إلى التغير فى هذه الخواص، التركيز، pH، القوة الأيونية ودرجة الحرارة).

التغير فى طبيعة البروتين بواسطة العوامل الطبيعية

معظم الدراسات على ظاهرة التغير فى الصفات الطبيعية تتعلق بكرىات البروتين الذائبة فى الماء، وغالبا كل المعاملات التى تسبب التغير فى الصفات الطبيعية أجريت على البروتينات فى محاليلها المائية. ويلاحظ أن سرعة التغير فى الصفات الطبيعية للبروتينات المجففة جزئيا غالبا ما تنقص كثيرا كلما أنقصنا المحتوى الكائن لها بشرط أن لا يكون ذلك بواسطة عملية التجفيف. فى حالة الببومين البيض مثلا درجة حرارة التغير فى صفاته الطبيعية عرفت على أنها درجة الحرارة التى عندها يصبح نصف البروتين غير قابل للذوبان فى الماء المقطر بعد مدة التسخين المحددة. ومعدل التغير فى الصفات الطبيعية بواسطة التسخين على درجة حرارة معينة نسبيا يسير موازيا للرطوبة النسبية. فى جليادين القمح يكون تأثير حفظ عينة لمدة ساعة واحدة على ٧٠°م أو ٦٠°م يكون له نفس التأثير إذا كان المحتوى الرطوبى ١٨% و ٢٤% على التوالى.

١- التغير فى الصفات الطبيعية بواسطة الحرارة

من أوسع الطرق انتشارا لتغيير الخواص الطبيعية للبروتينات هو تسخينها فى محاليلها المائية، بالرغم من أن التغير فى الصفات الطبيعية بواسطة كل من تأثير الـ pH ودرجة الحرارة مرتبط ارتباطا وثيقا ببعضها البعض غير أنه من الممكن اعتبار أن هذا التغير تغير حرارى خالص. وبالرغم من أن معدل هذا التغير فى الخواص الطبيعية الناتج عن تأثير الـ pH يبين نهاية صغرى واسعة وغالبا بلاتوه Plateaus واسع أيضا. ويمكن الاقتناع بأن هذا المجال الواسع لتأثير الـ pH على تغيير الصفات الطبيعية لبروتينات لا يعتمد عليه فى هذه العملية.

وقد درس التغير فى الصفات للألبومين البلازما بواسطة الحرارة. وكمثال إذا شحن الببومين سيرم الحصان فى محلول له رقم $pH = 7.6$. يختلف عن الألبومين الأصلى فى حجم الجزيئات وشكلها وفى هجرة وحركة الشحنات الكهربائية وتوزيعها على الجزيء. وفى قابليتها للهضم بواسطة إنزيم التربسين.

وبتعديل رقم pH من 7.6 إلى 5.0 تسبب بلمرة زائدة وبدون تغيير محسوس فى القابلية للهضم بواسطة إنزيم التربسين. وقد لوحظ أن التغير الناتج عن درجة حرارة متوسطة. يحدث جمع لجزيئات البروتينات، ويعتمد هذا التجمع على درجة الحرارة ومدة التسخين. عند درجات ثابتة من التركيز والـ Ph ومدة التسخين فإن طول الجزيء يزداد زيادة درجة الحرارة، بينما عند درجة حرارة ثابتة فإن الجزيء يزداد فى الحجم كمعاملة حرارية مستمرة، وهذا الحجم المتجمع يعتمد على رقم الـ pH : بين $pH 6.7$ ، $pH 8.0$ طول الجزيئات ينقص بينما بين $pH 3.5$ إلى 4.6 الطول الجزيئى يزداد. وفى البروتينات المركزة بمقدار كبير فإن التجمع فى جزيئات البروتين يقود إلى حالة جيلية تماثل المحاليل الجيلاتينية المبردة. كما أن طبيعة الأيونات تلعب دورا جزيئيا فى عملية تجميع البروتينات.

كما أن التغير غير العكسى فى الخواص الطبيعية بواسطة الحرارة لبروتين الكيموترسينوجن Chymotrypsinogen الذى يمكن الحصول عليه بواسطة التحليل بالقوة الطاردة المركزية العالية ultracentrifugal ينتج عنه تجمع (تجلط) للبروتين الذى تغيرت خواصه الطبيعية و الذى يزداد بسرعة عند ارتفاع رقم الـ pH أكثر من ٤,٠٠.

وعند $pH = 3$ ودرجة حرارة ٥٦م عمليا لا يحدث تغير غير عكسى فى الخواص الطبيعية للبروتين عندما يكون تركيزه أقل من ٢ ملجم / مل.

وعند $pH 2,5$ و ٣,٠٠ ودرجة حرارة تتراوح بين ٢٠ ٥٠م يحدث تغير عكسى للخواص الطبيعية للكيموترسينوجين chymotrypsinogen. والبروتين يبين تحولا عكسيا حادا عند ٣٨ ٤٠م وقد عرف أنه بين ٢٠م، ٣٨م فإن الجزئ يمدد مع تكوين تجويف داخلى.

وبالتسخين فى محلول منظم عند pH فان قابلية الفاكازين لامتصاص الأشعة الفوق بنفسجية تظل ثابتة بدون تغير بينما مقدار هذا الامتصاص بالنسبة لبيتا كازين يزداد، وفى الناحية الأخرى فإن ثابت الترسيب والذوبان والقابلية للهضم بواسطة التربسين يحدث لهم تعديل وتغير فى الالف كازين بينما لا يحدث هذا فى حالة البيتا كازين.

وبواسطة الأستين edestin المسخن على ٩٨م لمدة ٢٠ دقيقة فى محلول ثلث مشبع من كبريتات الصوديوم يتم التجمع عند $pH 4,6$ وأقل من ذلك، عند $pH 5,8$ ٧,٨ فإن ٩٥% أو أكثر يظل ذائبا فى المحلول. وعند pH أعلى يحدث تجمع جزئى بنهاية عظمى $pH = 10$ بين ٥,٨، ٦,٣ إذا برد المحلول الساخن يحدث ترسيب، وبين $pH 6,3$ ٧,٨ لا يحدث ترسيب عند التبريد بعد التسخين.

وقد لوحظ تغير فى مجموعة الأمينو فى بعض الحالات القليلة الخاصة. فمثلا تسخين محلول ٠,٢ ٠,٥% من البيومين سيرم البقر على درجة حرارة ١٠٠م لمدة ساعة وعند $pH 7,5$ يسبب تكسير ٥% من مجموعات الأمينو، ولم يتم حتى الآن معرفة إذا كان ضالة هذه النسبة

يرجع الى التحليل المائى للسلاسل العديدة الببتيدية بالتسخين الطويل أو يرجع إلى تكوين روابط ببتيدية بين مجموعة الأمينو لحمض الليسين Lysine ومجموعة الكربونيل لحمض الأسبارتيك أو حمض الجلوتاميك، كما كان يعتقد سابقا.

٢- التغير فى الخواص الطبيعية بواسطة الضغط المرتفع

إن التغير فى الخواص الطبيعية بواسطة الضغط المرتفع قد درس فى بعض الحالات فقد أوضحت أن نشاط إنزيمى الببسين والرينين يقل بارتفاع الضغط لمدة محددة.

ويقل تماما عند ضغط يتراوح بين ٥٠٠٠ ٦٠٠٠ كجم / سم^٢ ونشاط هذه الإنزيمات يقل أيضا ولكن بدرجة أقل عند زيادة الوقت الذى تتعرض له عند ضغط ثابت.

عند أقل من $pH ٤,٠٠$ لا يتأثر بالضغط كل من التربسين أو الكيموتربسين أما فوق $pH ٤$ فيزداد عدم نشاط هذه الإنزيمات بزيادة الـ pH حتى يصل إلى النهاية العظمى عند $pH ٧,٦$ ، ولذلك عند تعرض كل من الببسين، والكيموتربسين لضغط ٧٧٥٠ كجم / سم^٢ عند $pH ٥,٠٠$ ٥,٢ فإنها تفقد نشاطها بمقدار ٥٠% فى مدة لا تزيد عن خمس دقائق، والتعرض لمدة تصل إلى ساعة واحدة أو على ضغط حتى ٩٢٠٠ كجم / سم^٢ لا يحدث زيادة فى نسبة عدم النشاط.

عند $pH ٧,٦$ فإن التربسين يصل إلى درجة تثبيط بواسطة الضغط المرتفع أكثر وأسرع من الكيموتربسين، ولذلك فإن التعكير يلاحظ عند ضغط ٦٣٠٠ كجم / سم^٢ بواسطة الكيموتربسين وليس بواسطة التربسين.

بواسطة ضغوط تتراوح ما بين ١٠٠٠ ٧٥٠٠ كجم / سم^٢ تتجمع (تجبن) محاليل الببسين السيرم المعتدلة كهربيا ودرجة هذا التجمع تكون كبيرة عند ما يزيد هذا الضغط.

فى حالة محاليل الببسين البيض فإن صورة الترسيب توضح أن التجمع يحدث بسرعة بسهولة معاملتها بالضغط المرتفع فى لحظة وصولها

إلى نقطة التعادل الكهربى عند pH ٤,٨ فإن معدل التغير فى الخواص الطبيعية بواسطة الضغط يصل إلى نهايته العظمى عند هذه النقطة كما يشاهد بواسطة المقاييس الترسيبية.

درجة التعكير لمحاليل البيومين البيض المتعرض للضغط عند pH ٦,١٠، ولمدة ساعة واحدة لا يتأثر عند ضغط أقل من ٣٠٠٠ كجم / سم^٢ ولكن تتزايد بواسطة الضغوط الأعلى من ٤٠٠٠ كجم / سم^٢ وتحت ضغط من ١٠٠٠ ٤٠٠٠ كجم / سم^٢ فإن الأكتين actin يتحول من حالة البلمرة إلى الحالة الأصلية depolymerization والأكتوميسن المعقد يتحلل إلى مركبين بدون اتلاف لانزيم ATP ase الموجود بمادة الميوسين. وتحت ضغط عال مستمر فإن الوزن الجزئى ودرجة اللزوجة يتزايدان

٣- تأثير المعاملة الميكانيكية Mechanical treatment

التغير فى التركيب الناتج عن التأثير الميكانيكى يمكن اعتباره ظاهرة تغير فى الخواص الطبيعية، ولذلك فإن استطالة ألياف الشعيرات ينتج عن تغيرات تركيبية فى الألفاكيرائتين a-ketatin عند ٥%، ٢٥% استطالة بواسطة تعديل معامل المرونة وحجم الشعيرة أو طاقة التنشيط الناتجة عن المجهود.

التكسير وإعادة بناء التركيب فى البروتينات عن طريق النفاذية خلال غشاء منفذ أحيانا لا يختلف كثيرا عن التغير فى الخواص الطبيعية الناتج عن المعاملة الميكانيكية، فمثلا نفاذ البروتينات الليفية والغير ليفية المحببة خلال غشاء سيلوفان غير منفذ يلاحظ أثناء استخدام الفولت المرتفع فى التحليل الكهربى والتجزئة أو التأين إلى تحت وحدات تبدو أنها تحدث أثناء الانتقال خلال الأغشية، وفى نفس الوقت يحدث تجمع للتحت وحدات عند الناحية الأخرى من الغشاء.

٤- التغير فى الخواص الطبيعية بواسطة الترددات الصوتية العالية

Ultrasonic denaturation

إن تأثير الموجات فوق صوتية يؤدي أحيانا إلى تفاعل كيمائى أو إلى تكسير الروابط القوية كما يحدث فى الأنسولين.

فمثلا الأكس هيموجلوبين فى محلول مائى مخفف يتحول سريعا بواسطة الترددات الفوق صوتية إلى ميت هيموجلوبين أو إلى كربوكس هيموجلوبين فى وجود الإيثير، وفى المحاليل الأكثر تركيزا فإن المعاملة بالترددات الصوتية العالية تؤدي إلى انفصال الهيم من الجلوبين، والتغير فى الخواص الطبيعية الناتج عن تردد هذه الموجات الصوتية العالية على البروتينات أمكن معرفته فى أمثلة عديدة، ولهذا تحت تأثير الترددات الصوتية العالية فإن جزئيات الأدستين الغير ملتفة تتجمع وتلف على صورة حلزونية (Coil).

٥- تأثير الإشعاعات Radiations

بالرغم من أن الحقيقة أن الإشعاع فى أكثر الأحيان يسبب تلفا كيمياويا لجزئيات البروتين، التأثير الأول يكون غالبا عبارة عن الإخلال بنظام الجزء الأكبر من الجزئيات، هذا التغير التركيبى يكون نتيجة لتهدف الروابط الثانوية Secondary bond بسبب إدخال الشحنات بواسطة التآين.

وكذلك فإن الإشعاعات المسببة للتآين غالبا ما تؤثر فى تكسير Fragmentation أو تجمع aggregation جزئيات البروتين. ولذلك فإن سلوك الكثير من البروتينات المعاملة بالإشعاع يكون مشابه للسلوك الملاحظ فى التغير الحقيقى فى الخواص الطبيعية true denaturation.

وإنما الظاهرة للتغير فى الخواص الطبيعية بواسطة الإشعاع تكون متنوعة مثل الأنواع العديدة الأخرى من التغير فى الخواص الطبيعية، كما يشاهد فى الأمثلة الآتية:

- معاملة بروتينات السيرم بالإشعاع بالموجات القصيرة يؤثر فى الزيادة الابتدائية والنقصان التالى (اللاحق) للوزن الجزيئى.

التجمع والتكسير Splitting مرتبطة بالنقصان والزيادة على التوالي في عدد مجاميع الأمين والكربكسيل الحرة.

- التغير في الخواص الطبيعية denaturation والتكسير splitting للجزيئات بواسطة الأشعة فوق بنفسجية قد درست بعناية لمدة طويلة.

- تجمع coagulation الببومين البيض المتعادل كهربيا قد قسم إلى ثلاث مراحل هي:

١- تغير في الخواص الطبيعية للجزيئات بواسطة الضوء.

٢- تفاعل بين الجزيئات المتغيرة في خواصها الطبيعية بواسطة الضوء وبين الماء.

٣- تجمع الجزيئات المتغيرة في طبيعتها.

طرق تحليل البروتينات

يعتبر تحليل البروتين من الأمور المهمة لعدة أسباب:

١- تقدير النشاط البيولوجي

بعض البروتينات بما في ذلك الإنزيمات أو المثبطات الإنزيمية ذات علاقة وثيقة بالأغذية، وكمثال لذلك الدور الذي تلعبه الإنزيمات المحللة للبروتين في طراوة اللحوم، ومثبطات التربسين في بذور البقوليات.

٢- دراسة الخواص الوظيفية

تلعب البروتينات النسي توجد في الأغذية دورا مهما في الخواص الوظيفية، وكمثال ذلك gliadin، glutenins في دقيق القمح المستخدم في صناعة المخبوزات، الكازين الموجود في اللبن والذي يعتبر أساس صناعة الجبن، الببومين البيض والذي يلعب دورا أساسيا في تكوين الرغوة.

٣- تقدير المحتوى الكلى من البروتين في المادة الغذائية.

٤- تركيب الأحماض الأمينية.

٥- المحتوى من بروتين ما يوجد مختلطاً مع مواد أخرى.

٦- المحتوى البروتيني خلال عزل وتنقية البروتين.

٧- النيتروجين الغير بروتيني.

٨- القيمة الغذائية. من حيث:

الهضم digestability.

- الميزان النيتروجيني nitrogen balance.

- نسبة كفاءة البروتين [PER] Protien efficiency Ratio.

محتوى الأغذية من البروتين

يختلف محتوى الغذاء من البروتين اختلافا واسعا، وتعتبر الأغذية الحيوانية والبقوليات من أحسن المصادر للبروتينات ويوضح الجدول رقم (٣٢) محتوى بعض الأغذية المختارة من البروتين.

جدول رقم (٣٢): محتوى الأغذية ومنتجاتها من البروتينات

<i>Food Item</i>	<i>Percent Protein (wet weight basis)</i>
Cereals and pasta	
Rice, brown, long-grain raw	7.9
Rice, white, long-grain, regular, raw, enriched	7.1
Wheat flour, whole-grain	13.7
Corn flour, whole-grain, yellow	6.9
Spaghetti, dry, enriched	12.8
Cornstarch	0.3
Dairy products	
Milk, while, fluid	3.3
Milk, skim, dry	36.2
Cheese, cheddar	24.9
Yoghurt, plain, low fat	5.3
Fruits and vegetables	
Apple, raw, with skin	0.2
Asparagus, raw	2.3
Strawberries, raw	0.6
Lettuce, iceberg, raw	1.0
Potato, whole, flesh and skin	2.1
Legumes	
Soybeans, mature seeds, raw	36.5
Beans, kidney, all types, mature seeds, raw	23.6
Tofu, raw, firm	15.8
Tofu, raw, regular	8.1
Meats, poultry, fish	
Beef, chuck, arm pot roast	18.5
Beef, cured, dried beef	29.1
Chicken, broilers or fryers, breast meat only, raw	23.1
Ham, sliced, regular	17.6
Egg, raw, whole	12.5
Finfish, cod, Pacific, raw	17.9
Finfish, tuna, white, canned in oil, drained solids	26.5

الطرق المختلفة لتحليل وتقدير البروتينات فى الأغذية

١- طريقة كالداهل

أولاً: الأساس العلمى

فى هذه الطريقة يتم هضم البروتينات والمكونات العضوية الأخرى للمادة الغذائية باستخدام حامض الكبريتيك فى وجود عامل مساعد يتم تحويل النيتروجين العضوى الكلى إلى كبريتات أمونيوم، وناتج الهضم يتم معادلته بالقلوى، ثم إجراء عملية التقطير فى محلول حامض البوريك، يتم معايرة أيونات السبورات المتكونة بالحامض معلوم العيارية، حيث تتحول إلى نيتروجين فى العينة. النتائج المتحصل عليها تعبر عن البروتين الخام فى المادة الغذائية حيث إن النيتروجين له مصادر أخرى غير بروتينية.

قام كالداهل عام ١٨٨٣ بوضع الخطوات الأساسية لهذه الطريقة لتحليل النيتروجين العضوى. وتتضمن الخطوات العامة لهذه الطريقة ما يلى:

١- الهضم: باستخدام حامض الكبريتيك مع إضافة مخلوط الهضم من كبريتات نحاسيك وكبريتات صوديوم لحدوث الأكسدة التامة وتحويل النيتروجين إلى كبريتات الأمونيوم.

٢- التقطير: وذلك فى جهاز تقطير كالداهل باستخدام إيدروكسيد صوديوم مركزة مع استقبال المقطر فى حمض يوريك.

٣- التقدير: معايرة الأمونيا المتقطرة بواسطة حمض هيدروكلوريك معلوم التركيز العيارى ثم حساب نسبة النيتروجين والبروتين .

التعديلات التى أدخلت على طريقة كالداهل

١- يتم إضافة عوامل مساعدة معدنية مثل الزئبق، النحاس، السلينيوم إلى حامض كبريتيك وذلك للحصول على الهضم التام. وقد وجد أن الزئبق هو أفضلها كما وجد أن مخلوطاً من ثنائى أكسيد السلينيوم وكبريتات النحاس بنسبة ٣:١ فعال فى إجراء عملية الهضم، كما تم استخدام مخلوط من النحاس وثنائى أكسيد التيتانيوم كعامل مساعد

فى عملية الهضم. ويعتبر استخدام ثانى أكسيد التيتانيوم والنحاس أفضل من الزئبق نظراً لسميته الشديدة.

٢- تستخدم كبريتات البوتاسيوم لزيادة نقطة غليان حامض الكبريتيك وذلك لإسراع عملية الهضم.

٣- إضافة ثيوكبريتات الصوديوم إلى ناتج الهضم المخفف وذلك للمساعدة فى انفرد النيتروجين من الزئبق والذى يعمل لربط الأمونيوم.

٤- يتم تقطير الأمونيا مباشرة فى محلول حامض البوريك والمعايرة بحامض معلوم العيارية.

٥- يمكن استخدام أجهزة القياسات اللونية أو Nesslerization أو الكروماتوجرافى الأيونى لقياس الأمونيا المتكونة وذلك لتقدير المحتوى النيتروجينى بعد الهضم.

خطوات التجربة والتفاعلات

- طحن عينة المادة الغذائية الصلبة بحيث تمر من منخل سعة ثقبه [20 mesh] ويجب أن تكون العينة متجانسة.
- الهضم: يتم وضع العينة فى دورق كالداهل حيث يتم إضافة الحامض والعامل المساعد حتى يصبح لون محتويات الدورق رائقاً شفافاً، ونتيجة لتفاعل حامض الكبريتيك مع النيتروجين تتكون كبريتات الأمونيوم.

البروتين ← حامض الكبريتيك
كبريتات الأمونيوم [١]
حرارة، عامل مساعد

- خلال عملية الهضم ينفرد النيتروجين البروتينى لى يكون أيونات الأمونيوم، ويعمل حامض الكبريتيك على أكسدة المواد العضوية ويتحد مع الأمونيا المتكونة، يتحول الكربون والهيدروجين إلى CO₂ والماء.

- المتعادل والتقطير: يتم تخفيف ناتج الهضم بالماء، ويتم إضافة أيروكسيد الصوديوم مركزة لمعادلة حامض الكبريتيك. يتم تقطير الأمونيا المتكونة في محلول حامض اليوريك والذي يحتوى على أزرق الميثيلين وأحمر الميثيل (دليل كالداهل)
- المعايرة: تعادل محتويات ورق التقطير بواسطة حمض HCl معلوم العيارية.
- الحسابات: مكافئات HCl = مكافئات NH_3 = مكافئات N_2 في العينة .
- يتم إجراء تجربة بلانك لطرح قيمة النيتروجين الموجود في مواد التفاعل من الناتج الكلى وبالتالي الحصول على النيتروجين الموجود في العينة فقط.

$$\text{ح تجربة} \times \text{ح بلانك} \times \text{عيارية الحمض} \times 14 \times 100$$

- $\% \text{ للنيتروجين} = \frac{\text{ح تجربة} \times \text{ح بلانك} \times \text{عيارية الحمض} \times 14 \times 100}{1000 \times \text{وزن العينة}}$
- يتم استخدام عامل لتحويل $\% \text{ للنيتروجين}$ إلى $\% \text{ للبروتين}$ الخام. ومعظم البروتينات تحتوى على $16\% N_2$ ولذا فإن معامل التحويل هو:

$$6,25 = \frac{100}{16}$$

$$\% \text{ للبروتين} = \frac{N_2 \%}{0,16} \text{ ، } \text{البروتين} \% = 6,25 \times N_2 \%$$

ويوضح الجدول التالي عوامل تحويل النيتروجين إلى بروتين لبعض المواد الغذائية.

	Percent N. protin	Factor
Egg or meat	16.0	6.25
Milk	15.7	6.38
Wheat	18.76	5.33
Corn	17.70	5.65
Oat	18.66	5.36

ثانيا: طريقة البيوريت Biuret method الأساس العلمي

عندما تكون أيونات النحاسيك معقد على الروابط الببتيدية يتكون لون Violet-purplish (المواد يجب أن تحتوى على الأقل ٢ رابطة ببتيدية مثلا البيوريت، الببتيدات الكبيرة، كل البروتينات) وذلك في وجود ظروف قلوية. وامتصاص اللون المتكون يتم قراءته على طول موجى ٥٤٠ نانومترا وشدة اللون تتناسب طرديا مع محتوى العينة من البروتين.

خطوات التجربة

- ١- يتم خلط ١ مل من محلول البروتين (١ ١٠ ملجم بروتين / مل) + ٥ مل من دليل البيوريت. هذا الدليل يحتوى على كبريتات نحاس، صودا كاوية، طرطرات الصوديوم والبتواسيوم والتي تستخدم لتثبيت أيونات النحاسيك في المحلول القلوى.
- ٢- بعد أن يترك مخلوط التفاعل لفترة من الوقت كافية لحدوث التفاعل المطلوب على درجتى حرارة الغرفة لمدة ١٥ أو ٣٠ ق، يتم قراءة الامتصاص عند ٥٤٠ نانومترا في وجود البلائك المناسب.
- ٣- يجب إجراء الترشيح أو الطرد المركزى قبل قراءة الامتصاص إذا كان مخلوط التفاعل غير رائق.
- ٤- يتم عمل منحنى قياسى من تركيزات مختلفة من Bovin (BSA) Serum albumin.

التطبيقات

تم استخدام هذه الطريقة لتقدير البروتين في الحبوب، اللحم، بروتينات الصويا، وكاختبار نوعى فى علائق الحيوان، كذلك يمكن استخدام هذه الطريقة فى قياس المحتوى البروتينى للبروتينات المعزولة.

المميزات

- ١- أقل تكلفة من طريقة كالداهل، أسرع وهو من أبسط طرق تقدير البروتين.
- ٢- التغير فى اللون أقل حدوثا عما فى طريقة Lowry أو الأشعة فوق البنفسجية أو طريقة التعكير.
- ٣- لا تقدر النيتروجين الموجود فى المصادر الغير ببتيدية أو الغير بروتينية.

العيوب

- ١- غير حساسة بالدرجة الكافية مقارنة بطريقة Lowry حيث يحتاج على الأقل ٢ ٤ ملج بروتين.
- ٢- الامتصاص يمكن أن نعزى الى صبغة صفر له فى حالة وجودها.
- ٣- وجود تركيز عال من أملاح الأمونيا يتداخل مع التفاعل.
- ٤- باختلاف نوع البروتين يختلف اللون الناتج فمثلا الجيلاتين يعطى لونا أرجوانيا قرموزيا Pinkish purple colour.
- ٥- يمكن أن يحدث لمعان فى المحلول النهائى فى حالة وجود تركيزات عالية من الببتيدات أو الكربوهيدرات.
- ٦- ليست طريقة مطلقة بمعنى أن اللون الناتج يتم توقيع الامتصاص المقابل له على منحنى قياس لبروتين معروف أو مقارنة بطريقة كالداهل.

ثالثاً: طريقة لورى Lowry method

الأساس العلمى

هى طريقة تجمع ما بين تفاعل البيوريت واختزال Folin Ciocaltean phenol بواسطة متبقيات الحمض الأمينى التيروزين والتربتوفان فى البروتينات. واللون الأزرق المتكون يتم قراءته على طول موجى ٧٥٠ نانومتراً (شديدة الحساسية للتركيزات المنخفضة من البروتين) أو ٥٠٠ نانومتر (حساسية منخفضة للتركيزات المرتفعة من البروتين). وقد تم تعديل الطريقة الأساسية بغرض جعل العلاقة خطية ما بين تركيز البروتين واللون.

خطوات التجربة

- ١- يتم تخفيف البروتين إلى مدى مناسب لإجراء التحليل (٢٠ ١٠٠ ميكروجرام).
- ٢- يتم إضافة محلول NaClO_3 KNa tartarate بعد التبريد والتحضين على درجة حرارة الغرفة لمدة ١٠ ق.
- ٣- يضاف محلول NaOH KNa tartarate CuSO_4 بعد التبريد والتحضين على درجة حرارة الغرفة لمدة ١٠ ق.
- ٤- يضاف محلول الفولين حديث التحضير ثم يتم خلط مواد التفاعل والتحضين على ٥٠ م / ١٠ ق.
- ٥- قراءة الامتصاص على طول موجى ٦٥٠ نانومتراً.
- ٦- يتم تحضير منحنى قياس من BSA بدقة وذلك لتقدير تركيز البروتين فى العينات.

التطبيقات

نظراً لبساطة وحساسية طريقة لورى، فهى تستخدم على نطاق واسع فى مجال كيمياء البروتينات، إلا أنها لم تستخدم على نطاق واسع فى مجال

الأغذية بدون أن يتم استخلاص البروتين في البداية عن باقي مكونات المادة الغذائية.

المميزات

١- شدة الحساسية:

- أ ٥٠ ١٠٠ ضعف حساسية طريقة البيوريت.
- ب- ١٠ ٢٠ ضعف حساسية طريقة الأشعة فوق البنفسجية.
- ج- تبلغ حساسيتها عدة مرات عن طريق النتهيدرين.
- د حساسيتها مشابهة لطريقة Nesslerization.

٢- أقل تأثيرا بوجود عكارة في العينة.

٣- أكثر تخصصا من العديد من الطرق الأخرى.

٤- بسيطة نسبيا، يمكن إجراؤها خلال ١ ١,٥ ساعة.

العيوب

١- اختلاف اللون باختلاف أنواع البروتينات وهذا الاختلاف إلى حد ما أكبر مما في طريقة البيوريت.

٢- لا يتناسب اللون مباشرة مع تركيز البروتين.

٣- يحدث تداخل على التفاعل من مصادر عدة بدرجات مختلفة من السكروز اللبسيديات محاليل الفوسفات المنظمة السكريات الأحادية الهكسوامينات.

٤- التركيزات العالية من السكريات المختزلة كبرينات الأمونيوم المركبات التي تحتوى على السلفهيدريل تتداخل مع التفاعل.

رابعاً: طريقة [BCA] Bicinchoninic Acid

الأساس العلمى

اختزال أيونات النحاسيك إلى النحاسوز بواسطة البروتين في الظروف القلوية. والمعقدات المتكونة ما بين أيونات النحاسيك مع apple greenish BCA تعطى لوناً purplish يتناسب طردياً مع تركيز البروتين.

خطوات التجربة

١- يتم خلط محلول البروتين + دليل BCA الذى يحتوى على BCA Sodium salt (كربونات صوديوم صودا كاوية كبريتات نحاسيك) مع ضبط pH عند ١١,٢٥.

٢- يتم التحضين على ٣٧م / ٣٠ ق أو درجة حرارة الغرفة / ٢ ساعة أو ٦٠م / ٣٠ ق، اختيار إحدى درجات الحرارة السابقة يعتمد على درجة الحساسية المرغوبة حيث إن درجة الحرارة المرتفعة تعطى معدل حساسية أعلى.

٣- قراءة الامتصاص على طول موجى ٥٦٢ نانومتر فى وجود البلاנק.

٤- تحضير منحني قياس باستخدام BSA.

التطبيقات

يتم استخدام طريقة BCA فى حالات عزل وتنقية البروتينات.

المميزات

١- طريقة حساسية مقارنة بطريقة لورى، حساسية طريقة micro BCA (٠,٥ ١٠ ميكروجرام) أفضل قليلاً من طريقة لورى.

٢- خلط مواد التفاعل فى خطوة واحدة وهذا أسهل من طريقة لورى.

٣- دليل BCA أكثر ثباتاً من دليل لورى.

٤- المنظفات غير الأيونية والأملاح المنظمة لا تتداخل مع التفاعل.

٥- التركيزات متوسطة من الكواشف المدنطرة denaturing reagents (٤ مولر جوانيديين Hcl أو ٣ مولر يوريا) لا تسبب تداخلاً.

العيوب

١- اللون غير ثابت بمرور الوقت ولذلك يجب حساب الزمن بدقة.

٢- السكريات المختزلة تتداخل مع التفاعل إلى حد كبير كما فى طريقة لورى، كذلك فإن التركيزات المرتفعة من كبريتات الأمونيوم تسبب التداخل.

٣- اختلاف اللون باختلاف أنواع البروتينات مشابهة فى ذلك لطريقة لورى.

٤- العلاقة ما بين الامتصاص وتركيز البروتين ليست خطية.

خامساً: امتصاص الأشعة فوق بنفسجية عند طول موجى ٢٨٠ نانومتراً

UV 280 nm / Absorption method

تتميز البروتينات بقدرتها الكبيرة على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية عند طول موجى ٢٨٠ نانومتراً ويرجع ذلك أساساً لباقى الأحماض الأمينية النيروزين والتربتوفان فى البروتينات. ونظراً لأن محتوى البروتين الموجود فى المادة الغذائية من التيروزين والتربتوفان ثابت نسبياً، فإن الامتصاص على طول موجى ٢٨٠ نانومتراً يمكن أن يستخدم فى تقدير تركيز البروتينات، باستخدام قانون Beer وحيث إن كل بروتين له تركيب استثنائى من الأحماض الأمينية العطرية unique aromatic amino acid composition فإن extinction coefficient molar molar absorptivity [E₂₈₀]، يجب أن تقدر لكل بروتين على حدة عند تقدير المحتوى البروتينى.

خطوات التجربة

- ١- يتم إذابة البروتين في محلول منظم أو قلوى.
- ٢- يتم قراءة الامتصاص لمحلول البروتين على طول موجى ٢٨٠ نانومتراً في وجود البلاستيك.
- ٣- يتم حساب تركيز البروتين من المعادلة التالية:

$$A = a b c$$

حيث A = absorbance :Where

a = absorptivity

B = cell or cuvette path length

C = concentration

التطبيقات

تم استخدام قدرة البروتين على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية عند طول موجى ٢٨٠ نانومتراً لتقدير محتوى اللبن ومنتجات اللحوم من البروتين إلا أنها لم تستخدم بصورة موسعة في الأغذية، وهذه الطريقة تعطى نتائج جيدة مع المواد التى تحتوى على البروتين في صورة نقية أو البروتينات التى تم استخلاصها في قلوى في المواد المسببة للدنترة مثل اليوريا بتركيز ٨ مولر. وعلى الرغم من أن الروابط الببتيدية الموجودة في البروتينات تزيد قدرته على الامتصاص عند الطول الموجى ١٩٠ - ٢٢٠ نانومتراً عنه عند ٢٨٠ نانومتر فإنه من الصعب قياسها في مدى منخفض من الـ UV.

المميزات

- ١- طريقة سريعة حساسة نسبياً.
- ٢- لا يحدث تدخل من كبريتات الأمونيوم والأملاح المنظمة الأخرى.
- ٣- لا تسبب أى تدمير للبروتين أو تغير في التركيب، يمكن استخدام العينات لإجراء تحليلات أخرى بعد تقدير % البروتين.

العيوب

١- الأحماض النووية لديها القدرة أيضا على امتصاص الأشعة فوق البنفسجية عند الطول الموجي ٢٨٠ نانومتراً. النسبة ما بين الامتصاص عند ٢٨٠ نانومتراً إلى الامتصاص عند ٢٦٠ نانومتراً للبروتين النقي والأحماض النووية هي ١,٧٥، ٠,٥ على التوالي. يمكن تصحيح الامتصاص الخاص بالأحماض النووية عند طول موجي ٢٨٠ نانومتراً إذا ما كانت النسبة ما بين الامتصاص عند ٢٨٠ نانومتراً إلى الامتصاص عند ٢٦٠ نانومتراً معروفة. كذلك فإن الأحماض النووية يمكن تصحيح الامتصاص الخاص بها باستخدام طريقة تعتمد على اختلاف الامتصاص ما بين ٢٣٥ نانومتراً، ٢٨٠ نانومتراً.

٢- يختلف محتوى البروتينات في الأغذية المختلفة من الأحماض الأمينية العطرية اختلافاً معنوياً.

٣- يجب أن يكون المحلول رائقاً شفافاً. وجود العكارة في المحلول يسبب زيادة الامتصاص وبالتالي نتائج خاطئة.

٤- استخدام هذه الطريقة يتطلب توافر نظام على موجة عالية من النقاوة نسبياً.

سادساً: الارتباط بالصبغات Dye binding method

الارتباط بالصبغات الأنيونية Anionic Dye binding

الأساس العلمي

يتم خلط العينة التي تحتوي على البروتين مع كمية تكفي، وزيادة من الصبغة الأنيونية في محلول منظم حيث ترتبط البروتينات مع الصبغة لتكوين معقد غير ذائب، أما الصبغة الذائبة الغير مرتبطة مع البروتين (الزيادة من الصبغة) يتم قياسها بعد التفاعل وإزالة المعقد الغير ذائب بالطرد المركزي أو الترشيح.

إن الـ amionic sulfonic acide dye تشمل orange G ، acid orange 12 ، Amido lack 10B ترتبط مع المجاميع الكاتيونية الموجودة فى باقى الحمض الأميى (مثل مجموعة imidazole فى الحامض الأميى الهيستدين ، الجوانيديين فى الحامض الأميى الأرجنين ، مجموعة الأمين فى الوضع الفراغى أوميجا فى الحامض الأميى ليسين) ومجموعة الأمين الطرفية الحرة فى البروتين. وتتناسب الصبغة الغير مرتبطة تناسباً عكسياً مع محتوى العينة من البروتين.

خطوات التجربة

- ١- يتم نخل للعينة بعناية فى منخل سعة ثقوبه [100 mech] أو أحجام أقل من ذلك ويتم إضافتها إلى محلول الصبغة.
- ٢- يتم الرج جيداً ثم الترشيح والطرء المركزى .
- ٣- يتم قياس الامتصاص الخاص بمحلول الصبغة الغير مرتبطة فى الراشح وتقدير تركيز الصبغة من منحنى قياسى لها.
- ٤- يمكن الحصول على منحنى قياسى مستقيم بتوقع تركيز الصبغة الغير مرتبطة على محول وعلى المحور الآخر قيم النيتروجين الكلى (المقدرة بطريقة كالداهل) لمادة غذائية (نسبة البروتين بها أكبر من نسبة البروتين فى العينة).
- ٥- المحتوى البروتينى للعينة محل الاختبار من نفس نوع المادة الغذائية يمكن الحصول عليه من المنحنى القياسى أو من regression equation محسوبة بطريقة Last square.

التطبيقات

يتم استخدام هذه الطريقة لتقدير محتوى اللبن، دقيق القمح، منتجات الصويا، اللحوم من البروتين وتشتمل الـ AOAC على طريقتين لتقدير البروتين بطريقة الارتباط بالصبغات إحداها تستخدم Acid Orange 12 والثانية تستخدم Amido black B 10 وذلك لتقدير البروتين فى اللبن.

المميزات

١- سريعة (تحتاج ربع ساعة أو أقل)، منخفضة التكاليف، دقيقة

نسبيا.

٢- قد تستخدم في تقدير التغيرات في محتوى منتجات الحبوب من الليسين المتاح خلال التصنيع حيث إن الصبغة لا ترتبط مع الليسين الغير متاح. ونظرا لأن الليسين هو الحامض الأميني الفعال في منتجات الحبوب فإن المحتوى من الليسين المتاح يمثل القيمة الغذائية لهذه المنتجات.

٣- مواد التفاعل لا تسبب أضرارا للقائم بالتجربة.

٤- لا تقدر النيتروجين الغير بروتيني.

٥- أكثر دقة من طريقة كالداهل.

العيوب

١- غير حساسة حيث يتطلب إجراؤها ملليجرامات من البروتين.

٢- تختلف البروتينات في محتواها من الحامض الأميني الفعال وبذلك تختلف في قدرتها على الارتباط مع الصبغة، وبذلك تظهر أهمية وجود منحى قياس لكل مادة غذائية.

٣- بعض المكونات الغير بروتينية ترتبط مع الصبغة (مثل النشا) أو البروتين (مثل الكالسيوم، الفوسفات) وبالتالي تعطى نتائج غير صحيحة. والمشكلة في حالة الكالسيوم وأيونات المعادن الثقيلة يمكن تجنبها عن طريق استخدام Properly buffered reagent يحتوى على حامض الأكساليك.

سابعا: طريقة برادفورد Bradford method

الأساس العلمى

عندما ترتبط صبغة Coomassie Brilliant Blue G. 250 مع البروتين يتغير لون الصبغة من البنى المحمر [redish] إلى المائل للزرقة،

ويرتفع أقصى امتصاص للصبغة من ٤٦٥ ٥٩٥ نانومتراً ويتناسب التغير في الامتصاص عند ٥٩٥ نانومتر مع تركيز البروتين في العينة.

خطوات التجربة

- ١- يتم إذابة Coomassie Brilliant Blue G. 250 في كحول إيثانول ٩٥% والتحميض باستخدام حامض الفوسفوريك ٨٥%.
- ٢- خلط العينات التي تحتوي على البروتين (١ ١٠٠ ميكروجرام / مل) والمحاليل القياسية من BSA مع دلال برادفورد.
- ٣- قراءة الامتصاص على ٥٩٥ نانومتراً في وجود البلاستيك.
- ٤- تركيز البروتين في العينة يتم تقديره من منحني BSA القياسي.

التطبيقات

تم استخدام هذه الطريقة بنجاح لتقدير محتوى البيرة ودرنات البطاطس من البروتين. ولقد تم تطوير هذه الطريقة لتقدير البروتينات بكميات تصل الى الميكروجرام. ونظراً لسرعة إجرائها وحساسيتها وقلة التداخلات مقارنة بطريقة لوري، فإن طريقة برادفور تستخدم بصورة واسعة في عملية تنقية البروتين.

المميزات

- ١- طريقة سريعة حيث يمكن إتمام التفاعل خلال ٢ ق.
- ٢- حساسة حيث إنها أكثر حساسية من طريقة لوري عدة مرات.
- ٣- عدم حدوث تداخل من الكاتيونات مثل Mg^{2+} ، Na^{+} ، K^{+} .
- ٤- لا يوجد تداخل من كبريتات الأمونيوم.
- ٥- لا يوجد تداخل من البولي فينول والكربوهيدرات مثل السكروز.
- ٦- تقدر البروتين أو الببتيدات ذات الوزن الجزيئي ٤٠٠٠ دالتون أو أكثر.

العيوب

- ١- تداخل مع المنظفات الأيونية والغير أيونية مثل Triton X- 100 والصوديوم دوديسيل سلفات. وبوجه عام فإن الأخطاء التي تحدث بسبب الكميات الصغيرة (٠,١ %) من هذه المنظفات يمكن تصحيحها باستخدام proper control.
- ٢- معقد الصبغة والبروتين يمكن أن يلتصق بالخلايا المصنوعة من الكوارتز. ولذلك يتم استخدام خلايا من البلاستيك أو الزجاج.
- ٣- اختلاف اللون باختلاف أنواع البروتينات ولذلك يجب اختيار البروتين القياسى بدقة متناهية.

ثامنا: طريقة الننهيدرين Ninhydrin method

الأساس العلمى

تتفاعل الأحماض الأمينية، الأمونيا ومجاميع الأمين الأولية الموجودة فى البروتين فى محلول منظم pH ٥,٥ مع وجود الننهيدرين hydrindntin فإنها تكون Ruhemam purple colour.

خطوات التجربة

- ١- يتم خلط ١ مل من محلول العينة مع ١ مل من محلول الننهيدرين فى أنبوبة اختبار .
- ٢- توضع الأنبوبة فى حمام مائى يغلى لمدة ١٥ ق.
- ٣- يضاف ٥ مل من الإيثانول أو البروبانول المخفف، ثم الرج والتبريد.
- ٤- تقدير الامتصاص على طول موجى ٥٧٠ نانومترا .

التطبيقات

استخدمت هذه الطريقة بصورة واسعة فى تقدير محتوى المواد الغذائية من البروتين. وبوجه عام، فإنه يمكن استخدامها فى تقدير التحلل المائى

للروابط الببتيدية خلال عمليات تصنيع الأغذية وللتقدير الكمي للأحماض الأمينية.

المميزات

سريعة نسبياً مقارنة بطريقة كالداهل.

العيوب

١- وجود كميات صغيرة من الأحماض الأمينية، الببتيدات، الأمينات الأولية، الأمونيا بسبب تقدير أكبر من الحقيقي للبروتين.

٢- انخفاض الدقة.

٣- تجهيز منحنى قياسى فى كل مرة يتم فيها تقدير البروتين.

٤- باختلاف تركيب الأحماض الأمينية يختلف اللون الناتج. فأقصى امتصاص للبرولين عند ٤٤٠ نانومتراً فى حين أن أقصى امتصاص للأحماض الأمينية الأخرى عند ٥٧٠ نانومتر.

تاسعا: طريقة قياس العكارة Turbidimetric method

الأساس العلمى

استخدام التركيزات المنخفضة (٣ ١٠%) من حامض TCA، حامض سالفو ساليسيليك والبوتاسيوم فيريسيانيد فى حامض الخليك فى ترسيب البروتين المستخلص، وذلك لتكوين معلق عكر من جزيئات البروتين. إن التعكير الحادث يمكن تقديره من خلال النقص الحادث فى نفاذية الأشعة والراجع إلى تشتتها بواسطة جزيئات البروتين. وبالتالي يمكن إيجاد علاقة ما بين شدة النقص الحادث فى نفاذية الأشعة وتركيز البروتين فى المحلول.

خطوات التجربة

فيما يلى خطوات التجربة لتقدير بروتينات القمح بطريقة حامض السلفوساليسيليك.

١- يتم استخلاص دقيق القمح بواسطة هيدروكسيد الصوديوم ١٠,٠٥ ع

٢- بواسطة الطرد المركزي يتم فصل البروتين الذائب فى القلوى عن المواد الغير ذائبة.

٣- يتم خلط حامض السلفوساليسليك مع جزء من محلول البروتين.

٤- يتم تقدير درجة التعكير بواسطة قراءة النفاذية عند ٥٤٠ نانومتراً مقابل البلائك المناسب.

٥- يمكن تقدير محتوى العينة من البروتين من منحنى قياسى والذى يتم تحضيره باستخدام طريقة كالداهل.

التطبيقات

هذه الطريقة تم استخدامها فى تقدير البروتين فى دقيق القمح والذرة.

المميزات

١- سريعة يمكن إجراؤها خلال ١٥ ق.

٢- لا تقدر النيتروجين الغير بروتينى بخلاف ذلك الموجود فى الأحماض النووية.

العيوب

١- البروتينات المختلفة تترسب بمعدلات مختلفة.

٢- اختلاف التعكير الحادث باختلاف تركيز مواد التفاعل الحامضية.

٣- الأحماض النووية أيضا تترسب بواسطة مواد الحامضية.

عاشرا: طريقة دوماس (الاحتراق)

Dumas [combustion] method

الأساس العلمى

يتم حرق العينات على درجات حرارة مرتفعة (٧٠٠ ٨٠٠ م).
النيتروجين المنفرد يتم تقديره كميا بواسطة كروماتوجرافى الغاز باستخدام كاشف التوصيل الحرارى (TCD) Thermal conductivity detector ثم يتم تحويل النيتروجين إلى محتوى العينة من البروتين.

خطوات التجربة

يتم وزن العينة (١٠٠ ٥٠٠ ملجم) فى كبسولات قصديرية ثم يتم حرقها فى جهاز خاص، النيتروجين المنفرد يتم قياسه بواسطة كروماتوجرافى الغاز والمتصل مع الجهاز السابق.

التطبيقات

طريقة مناسبة لكل أنواع المواد الغذائية

المميزات

- ١- طريقة بديلة لطريقة كالداهل.
- ٢- لا تحتاج لمواد كيميائية خطيرة على القائم بالتجربة.
- ٣- إتمام التجربة خلال ٣ ق.
- ٤- الأجهزة الحديثة فى هذا المجال يمكنها تحليل حوالى ١٥٠ عينة بدون أى جهد.

العيوب

- ١- ارتفاع سعر الجهاز.
- ٢- يدخل ضمن التقدير أيضا النيتروجين الغير بروتينى.

إحدى عشر: طريقة التحليل الطيفى بالأشعة تحت الحمراء

Infrared Spectroscopy method

الأساس العلمى

تعتمد هذه الطريقة على قياس مدى امتصاص الأشعة تحت الحمراء (فى المناطق القريبة أو المتوسطة) بواسطة الجزيئات أو المواد الأخرى التى توجد فى المواد الغذائية. والعديد من المجاميع الوظيفية فى المواد الغذائية تمتص ترددات مختلفة من الإشعاع.

وفى حالة البروتينات والبيبتيدات فإن الخصائص المميزة للرابطة الببتيدية يمكن أن تستخدم فى تقدير محتوى المادة الغذائية من البروتين. وعندما يتم تسليط الأشعة تحت الحمراء على عينة ما فإن الطول الموجى للأشعة يجب أن يتناسب مع المكون المراد قياسه ومن الممكن التنبؤ بتركيز هذا المكون وذلك عن طريق قياس الطاقة التى تنعكس أو التى تنفذ بواسطة العينة (و التى ترتبط بعلاقة عكسية مع الطاقة الممتصة).

التطبيقات

يستخدم IR spectroscopy Mid تحليل اللبن بالأشعة تحت الحمراء لتقدير محتوى اللبن من البروتين فى حين أن Near IR spectroscopy يستخدم مع العديد من الأغذية (الحبوب اللحوم منتجات الألبان). والأجهزة مرتفعة الثمن ويجب معايرتها بدقة إلا أن العينة يتم تحليلها بسرعة (٣٠ ق ٢ ق).

مقارنة بين الطرق المختلفة لتقدير البروتين

تحضير العينة

تحتاج طريقة كالداهل الأشعة تحت الحمراء و Dumas إلى القليل من الجهد لتحضير العينات، حيث يجب أن يكون حجم جزيئات العينة فى حدود 2(mesh أو أقل من ذلك. وبعض الأجهزة الحديثة التى تستخدم الأشعة تحت الحمراء يمكنها أن تقيس مباشرة البروتين فى الحبوب بدون إجراء عملية الطحن أو تجهيز العينة. أما الطرق الأخرى فإنها تحتاج أن تكون العينة فى حدود حبيبات دقيقة لاستخلاص البروتينات عن باقى مكونات المادة الغذائية.

الأساس

طريقة كالداهل، Dumas تقدر مباشرة كمية النيتروجين العضوى الكلية فى المواد الغذائية على حين أن الطرق الأخرى تقدر الخواص المختلفة للبروتينات. وكمثال فإن طريقة البيوريت تقدر الروابط الببتيدية، كما أن طريقة لورى تقدر مزيج من الروابط الببتيدية والأحماض الأمينية

التربتوفان التيروزين. إن طريقة الأشعة تحت الحمراء هى طريقة غير مباشرة لتقدير المحتوى من البروتين والتي تعتمد على الطاقة الممتصة عندما تتعرض العينة لطول موجى معين من الأشعة تحت الحمراء متخصص لرابطة ببتيدية.

الحساسية

طريقة كالداهل، Dumas، البيوريت، الارتباط بالصبغات أقل حساسية من طرق الأشعة فوق البنفسجية، لورى، BC'A، برادفورد.

السرعة

بعد أن يتم معايرة الجهاز بدقة فإن طريقة الأشعة تحت الحمراء تعتبر من أسرع طرق تقدير البروتين، وفى أغلب الطرق الأخرى التى تتضمن القياسات اللونية يجب أن يتم فصل البروتينات عن المواد الغير ذائبة التى قد تتداخل مع اللون المتكون نتيجة التفاعل. وبوجه عام فإن سرعة التقدير فى الطرق اللونية وفى طريقة Dumas أكبر من طريقة كالداهل.

اعتبارات خاصة

١- لاختيار طريقة معينة لتطبيق ما يجب أن يؤخذ فى الاعتبار حساسية، دقة، reproducibility هذه الطريقة وكذلك الخواص الفيزيوكيماوية للمادة الغذائية محل الاختبار. النتائج يجب أن تترجم بدقة لتعكس ما يتم قياسه فعليا.

٢- طرق معاملة الأغذية مثل التسخين قد تقلل من قابلية استخلاص البروتينات لتحليلها وبالتالي تسبب تقدير أقل من الحقيقى لمحتوى المادة الغذائية من البروتين عند تقديره بالطرق الأخرى التى يوجد بها خطوة الاستخلاص.

٣- إن كل الطرق فيما عدا كالداهل، Dumas والأشعة فوق البنفسجية للبروتينات المنقاة تحتاج إلى بروتين قياسي أو المقارنة بالنتائج المتحصل عليها من طريقة كالداهل. وفى حالة الطرق التى يستخدم فيها بروتين قياسي فإن البروتينات التى توجد فى العينات يفترض بأنها لها

تركيب وسلوك متشابه مقارنة بالبروتين القياسى، وإنه لمن الأهمية بمكان اختيار بروتين قياسى مناسب لكل نوع من أنواع المواد الغذائية.

٤- النيتروجين الغير بروتينى، يوجد على الأخص فى كل المواد الغذائية. لتقدير النيتروجين البروتين فإنه يتم استخلاص العينات فى ظروف قلوية ثم الترسيب باستخدام حامض $\text{I}^{\text{C}}\text{A}$ وحامض سلفوسليسيك، مع الأخذ فى الاعتبار أن تركيز الحامض المستخدم يؤثر على الكمية المتحصل عليها بعد الترسيب. ولذلك فإن محتوى المادة الغذائية من النيتروجين الغير بروتينى يمكن أن يتغير بتغير تركيز ونوع الدليل المستخدم.

التسخين يمكن أن يستخدم للمساعدة فى ترسيب البروتين بالحامض أو المذيبات العضوية الأخرى، وبالإضافة إلى طرق الترسيب بالأحماض المستخدمة فى تقدير النيتروجين الغير بروتينى فإنه يمكن استخدام طرق أخرى ولكن على نطاق أضيق مثل الديليزة والترشيح الفائق والكروماتوجرافى لفصل البروتينات عن المواد الغير بروتينية.

٥- عندما يتم تقدير القيمة الغذائية للبروتينات الموجودة فى المادة الغذائية والتى تتضمن تقدير القابلية للهضم ونسبة كفاءة البروتين، فإن طريقة كالداهل مع معامل تحويل ٦,٢٥ عادة ما تستخدم لتقدير المحتوى من البروتين الخام. كما إن PI:R يمن أن يكون تقديرها أقل من الحقيقى فى حالة وجود كميات معنوية من النيتروجين الغير بروتينى فى المادة الغذائية. ويلاحظ أن عينة المادة الغذائية التى تحتوى على قدر كبير من النيتروجين الغير بروتينى قد يكون لها PI:R منخفض عن عينة أخرى تحتوى على بروتين له نفس التركيب، وعلى الرغم من ذلك فإنها أقل فى محتواها عن النيتروجين الغير بروتينى.

فصل البروتين

عادة تستخدم العديد من تقنيات الفصل فى تتابع لتقنية بروتين ما من الغذاء وكلما ازدادت خطوات الفصل المستخدمة ازداد نقاء المستحضر. ولتحضير بروتين نقي لدراسة عملية غالبا ما يكون ضروريا استخدام ثلاث خطوات فصل أو أكثر فى تتابع للحصول على مستحضر بروتينى نقي.

من الضرورى أن نعرف الكثير بقدر الإمكان عن الخواص البيوكيميائية للبروتين مثل الوزن الجزيئى، نقطة التعادل الكهربى (P I)، خواص الذوبان، وحرارة التحلل، لكى نحدد أى خصائص فيزيائية غير معتادة من شأنها جعل الفصل أكثر سهولة. غالبا ما يستخدم فى هذه التقنية خواص الذوبان المختلفة للبروتين

طرق فصل البروتين

١ - الفصل بواسطة خصائص الذوبان المختلفة

الفصل بالترسيب يستغل خصائص الذوبان المختلفة للبروتينات فى المحلول، البروتينات تكون polyelectrolytes وبذلك فإن خصائص الذوبان تقدر بواسطة نوع وشحنة الأحماض الأمينية فى الجزئى ويمكن ترسيب البروتينات أو تحويلها للصورة الذائبة بتغيير pH الـ Buffer، القوة الأيونية، ثابت الـ dielectric أو الحرارة. تقنيات الفصل هذه تكون ذات ميزة عندما تعمل على كميات كبيرة من المادة، حيث إنها سريعة نسبيا، ولا تتأثر عادة بالمكونات الأخرى للغذاء. تقنيات الترسيب تستخدم عادة أثناء المراحل المبكرة لتتابع التقنية.

٢ - الطرق

١ Salting out

البروتينات لها أنماط ذوبان فريدة فى محاليل الأملاح المتعادلة. والتركيزات المنخفضة للأملاح المتعادلة عادة ما تزيد من ذوبان البروتينات مع ذلك تترسب البروتينات من المحلول كلما ازدادت القوة الأيونية. هذه

الخاصية يمكن أن تستخدم لترسيب بروتين ما من خليط مركب. وتستخدم سلفات الأمونيوم $[(NH_4)_2 SO_4]$ عادة بسبب ذوبانها العالي، على الرغم من أن الأملاح المتعادلة الأخرى مثل $NaCl$ أو KCl يمكن أن تستخدم في ترسيب salt out البروتينات وعامة طريقة الخطوتين تستخدم لمضاعفة كفاءة الفصل. في الخطوة الأولى، يضاف $[(NH_4)_2 SO_4]$ بتركيز أقل قليلاً من الذى نحتاجه لترسيب البروتين المطلوب. عند استخدام القوة الطاردة المركزية مع البروتين، يترسب البروتينات الأقل ذوباناً بينما البروتين المطلوب يبقى في المحلول. الخطوة الثانية تتم عند تركيز $[(NH_4)_2 SO_4]$ أعلى قليلاً من المرغوبة لترسيب البروتين المطلوب وعند استخدام القوة الطاردة المركزية مع البروتين، تترسب البروتينات الأقل ذوباناً بينما البروتين المطلوب يبقى في المحلول. ويترسب البروتين بينما البروتينات الأكثر ذوباناً تظل في الجزء العلوى من المحلول supernatant. وهناك عيب واحد لهذه الطريقة هو أن كميات كبيرة من الملح تلوث البروتين المترسب ويجب إزالتها غالباً قبل إعادة ذوبان البروتين في الـ Buffer.

ب- الترسيب متعادل الكهربائية

تعرف نقطة التعادل الكهربى (PI) بأنها الـ pH الذى لا يكون عنده للبروتين شحنة صافية في المحلول. وتتجمع البروتينات وتترسب عند الـ pH لأنه ليس هناك تناظر الكترول استاتيكي بين الجزيئات البروتينية لها PI مختلفة (نقاط تعادل كهربية مختلفة) وبذلك يمكن فصلها عن بعضها عن طريق ضبط pH المحلول. وعند ضبط PI المحلول عند PI لبروتين ما فإنه يترسب بينما تظل البروتينات ذات الـ PI المختلفة ذائبة في المحلول. والبروتين المترسب يمكن إعادة ذوبانه في محلول آخر ذي pH مختلف.

ج التجزئة بالمذيبات

ذوبان البروتين عند pH وقوة أيونية ثابتة هو وظيفة ثابت الـ dielectric constant للمحلول. ولذلك فإن البروتينات يمكن أن تفصل على أساس اختلاف الذوبان في خليط ماء مذيب عضوى. وتؤدي إضافة

المذيبات العضوية القابلة للذوبان في الماء مثل الأيثانول أو الأسيتون إلى انخفاض ثابت التوصيل الكهربائي للمحلول المائي كما يقلل من ذوبان معظم البروتينات. وتقلل المذيبات العضوية تأين الأحماض الأمينية المشحونة مما يؤدي لتجمع البروتين وترسيبه. والكمية المتلى للمذيب العضوي لكي يرسب بروتين ما تختلف بين ٥ ٦% وتتم التجزئة بالمذيبات عادة عند درجة حرارة الصفر أو أقل لكي تمنع تحلل البروتين الحادث بسبب زيادة الحرارة والتي تحدث عند خلط الماء مع المذيبات العضوية.

د دنترة البروتينات الملوثة

العديد من البروتينات يتم دنترها وترسيبها من المحلول عندما تسخن لدرجة أعلى من درجة معينة أو بواسطة ضبط الـ pH للمحلول عند قيم حامضية أو قاعدية عالية. والبروتينات الثابتة عند الحرارة العالية لو عُد أقصى قيم الـ pH يمكن فصلها بسهولة بهذا التكنيك، لأن العديد من البروتينات الملوثة يمكن ترسيبها بينما البروتين المطلوب يظل في المحلول.

التطبيقات

كل التقنيات السابقة تستخدم عادة في تجزئة البروتينات ويوضح الجدول رقم (٣٣) الذوبان المتباين لبروتينات العضلة المختارة في محلول $(NH_4)_2 SO_4$ والأسيتون ودرجة حرارة ثابتة عند ٥°م.

جدول رقم (٣٣): الظروف المناسبة لفصل بروتينات العضلات القابلة للذوبان

Enzyme	PRECIPITATION RANGE		
	$(NH_4)_2SO_4$	Acetone	Stability
	pH 5.5, 10°C (Percent Saturation)	pH 6.5, -5°C (Percent vol/vol)	pH 5.5, 55°C
Phosphorylase	30-40	18-30	U
Pyruvate kinase	55-65	25-40	S
Aldolase	45-65	30-40	S
Lactate dehydrogenase	50-60	25-35	S
Enolase	60-75	35-45	U
Creatine kinase	60-60	35-45	U
Phosphoglycerate kinase	60-75	45-60	S
Myoglobin	70-90	45-60	U

ومن أحسن الأمثلة للاستعمال التجارى لدرجات الذوبان المختلفة لفصل البروتينات فى إنتاج مركبات البروتين. ويمكن تحضير مركز بروتين الصويا من رقائق فول الصويا المنزوعة الدهن أو الدقيق باستخدام طرق عديدة. ويمكن ترسيب بروتينات الصويا من المكونات الأخرى الذائبة الموجودة بالرقائق أو الدقيق باستخدام ٦٠ - ٨٠% محلول كحول مائى أو بواسطة الترسيب عند نقطة التعادل الكهربى عند $pH 4.5$ (وهى نقطة التعادل الكهربى للعديد من بروتينات الصويا) أو بواسطة الذئرة بحرارة رطبة. وهذه الطرق استخدمت لإنتاج مركبات تحتوى على أكثر من ٦٠% من البروتينات. اثنان أو ثلاثة من طرق الفصل يمكن أن تستخدم معا فى تتابع لإنتاج البروتين المعزول لفول الصويا و الذى يحتوى على أكثر من ٩٠% بروتين.

٢- الفصل بالادمصاص Separation by Adsorption

تعرف كروماتوجرافيا الادمصاص بأنها عملية فصل المكونات بالادمصاص إلى أو فك الادمصاص على سطح الدعامه الصلبة Solid support بواسطة مذبذب الإزاحة. ويعتمد الفصل على القابلية المختلفة للبروتين بالنسبة للمادة المسببة للفصل أو لمحلول الإزاحة المنظم eluting buffer ويعتبر كل من الـ affinity chromatography، كروماتوجرافيا التبادل الأيونى نوعا من كروماتوجرافيا الادمصاص Ion exchange Adsorption chromatography التى سوف يتم تناولها بالشرح فيما بعد.

الطرق

١ كروماتوجرافيا التبادل الأيونى Ion Exchange chromatography

تعرف كروماتوجرافيا التبادل الأيونى بأنها الادمصاص العكسى بين الجزيئات المشحونة و الأيونات فى المحلول وشبكة مشحونة من الدعامه الصلبة.

ويعتبر الـ Ion exchange chromataphy هو الأكثر شيوعا فى الاستعمال لفصل البروتين وينتج عنها تنقية تعادل ثمانية أضعاف تقريبا.

والشبكة Matrix الموجبة الشحنة تسمى anion exchanger لأنها ترتبط الأيونات أو الجزيئات سالبة الشحنة في المحلول. وتسمى الشبكة matrix السالبة الشحنة Cation exchanger لأنها ترتبط الأيونات أو الجزيئات الموجبة الشحنة. والمبادلات Exchangers الأكثر استعمالاً لتقنية البروتينات عبارة عن anionic diethylamino ethyl drivatized supports ثم يتبعها Carboxylmethyl and phosphor cation exchanger والبروتين المطلوب فصله يتم ادمصاصه في البداية إلى المبادل الأيوني تحت buffer coditions (قوة أيونية، pH) تزيد من قابلية البروتين للمبادل mateix.

والبروتينات الملوثة والتي تحمل شحنات مختلفة تمر من خلال المبادل دون أن يحدث لها ادمصاص. والبروتينات المرتبطة بالمبادل يحدث لها إزاحة اختيارية من على العمود بتغيير القوة الأيونية أو الـ pH بالتدرج لمحلول الإزاحة حيث يؤدي تغيير تركيب محلول الإزاحة إلى تغير شحنات البروتينات كما أن قابليتها لشبكة المبادلات الأيونية تقل.

ب- Affinity chromatography

هو نوع من adsorption chromatography يتم فيه فصل البروتين في شبكة كروماتوجرافية تحتوي على ligand ترتبط بروابط تساهمية مع الدعامة الصلبة Solid support والـ ligand عبارة عن جزيء له ارتباط انجاذبي عكسي ونوعي وفريد للبروتين وتشمل الـ ligand مثبطات الإنزيمات Enzyme substrate، الأجسام المضادة والعديد من الصبغات ويمكن الحصول على ligand ثنائية التكافؤ بشرائها تجارياً أو تحضيرها معملياً.

ويمر البروتين من خلال عمود يحتوي على ligand مرتبطة بالدعامة الصلبة تحت ظروف من المحلول المنظم (pH قوة أيونية، حرارة، تركيز بروتيني) تسمح بزيادة ارتباط البروتين مع الـ ligand. والبروتينات الملوثة التي لا ترتبط مع الـ ligand يحدث لها إزاحة. والبروتين المرتبط

يتم فك ادمصاص بإحداث إزاحة elution له من على العمود تحت ظروف تسمح بتقليل قابلية البروتين للارتباط بالـ ligand عن طريق تغيير الـ pH، حرارة، تركيز الأملاح أو الـ ligand في محلول الإزاحة المنظم.

ويعتبر Affinity chromatography من التقنيات القوية جدا وهو ثانى أكثر الطرق شيوعا في الاستخدام لتنقية البروتينات. ومتوسط التنقية التي نحصل عليها بالـ affinity chromatography حوالى ١٠٠ ضعف. وهذه التقنية أقوى من Ion exchange , size exclusion وطرق الفصل الأخرى التي تحقق عادة نقاء أقل من ١٢ ضعف. ويحتاج تطوير طرق الـ affinity chromatography لوقت طويل كما أن مواد الفصل تكون عادة مكلفة أكثر من المحاليل أو أوساط الفصل الأخرى.

ج · High performance liquid chromatography

تم تهيئة العديد من الطرق الكهرومائية للاستخدام مع الـ High performance liquid chromatography (HPLC) وهذه التقنية يمكن استخدامها في فصل البروتينات باستحداث مواد مغلفة ذات ثقوب كبيرة والجزيئات الدقيقة (Microparticulate) والتي تتحمل الضغوط العالية.

٢- التطبيقات

Ion exchange chromatography يستعمل كثيرا في فصل البروتينات في المعمل ويمكن أن يستخدم في تحديد كمية الأحماض الأمينية فى البروتين Affinity chromatography له استخدامات كثيرة فى التحليل المعملى وقد يستخدم فى التحضير التجارى لمواد تفاعل البروتين بالإمدادات الكيماوية، ولكن لا تستخدم عامة للإنتاج التجارى لمكونات البروتين الغذائى بسبب التكلفة الكبيرة.

Affinity chromatography يستخدم لتقنية العديد من الجليكوبروتينات ويمكن فصل الجليكوبروتينات عن البروتينات الأخرى فى مخلوط مركب باستخدام القابلية الكبيرة للارتباط الكربوهيدرات باللكتينات.

اللاكتينات مثل الـ *Cancanavalin A* هي بروتينات مرتبطة بكاربوهيدرات لها قدرة على الارتباط مع *solid support* وتستخدم في ارتباط جزء الكاربوهيدرات في الـ *glycoproteins* الموجود على العمود (*column*). بمجرد أن ترتبط الـ *glycoproteins* مع العمود يمكن أن يفك انمصاصها باستخدام *eluting buffer* يحتوى على زيادة من اللكتين وترتبط الـ *glycoproteins* باللكتين الحر بالذات ويحدث لها *elution* من العمود.

٣- الفصل بالحجم

الأوزان الجزيئية للبروتين تتراوح بين ١٠ ٠٠٠ إلى أكثر من مليون وبذلك يكون الحجم معياراً منطقياً في تحقيق الفصل. الفصل الحقيقي يحدث على أساس *Stokes radius* للبروتين، وليس على الوزن الجزيئى.

Stokes radius هو متوسط قطر البروتين في المحلول ويتحدد بشكل البروتين. مثال: البروتين الكروي (*globular*) قد يكون له قطر حقيقى مشابه جدا للـ *Stokes radius* الخاص به، بينما البروتين الليفى أو شبيه العصوبات ذو الوزن الجزيئى المشابه قد يكون له *Stokes radius* أكبر بكثير من ذلك فى البروتين الكروي. وكنتيجة لهذا، فإن كلا من هذين البروتينين قد يفصل كما لو كان له وزن جزيئى مختلف.

الطرق

أ الديليزة *Dialysis*

تستخدم الديليزة فى فصل الجزيئات الموجودة فى المحاليل باستخدام أغشية شبه منفذة تسمح بمرور الجزيئات الصغيرة ولا تسمح للجزيئات الكبيرة بذلك. ولإجراء الديليزة يوضع البروتين فى أنبوبة الديليزة المقيدة أو المثبتة من أحد طرفيها. أما الطرف الآخر للأنبوبة فيغلق بإحكام. ويوضع الكيس (الأنبوبة) فى كمية كبيرة من الماء أو المحلول المنظم (عادة من ٥٠٠ إلى ١٠٠٠ مرة أكبر من حجم العينة الموضوعة داخل أنبوبة الديليزة) ثم تقلب ببطء فيحدث انتشار للمواد الذائبة ذات الوزن الجزيئى المنخفض

من الكيس بينما ينتشر المحلول المنظم إلى داخل الكيس. وعملية الديليزة بسيطة ولكنها طريقة بطيئة نسبيا. وتحتاج عادة إلى حوالي ١٢ ساعة ولتغيير المحلول المنظم مرة واحدة. ويتم تخفيف المحلول البروتيني الموجود في الكيس أثناء عملية الديليزة نتيجة للاختلافات في القوى الأسموزية بين المحلول والمحلل المنظم للديليزة.

وتستخدم هذه التقنية لتركيز البروتين بتغطية كيس الديليزة المحتوي على المحلول البروتيني بالبولي إثيلين جليكول. ويقوم البولّي إثيلين جليكول بامتصاص الماء وتركيز المحلول الموجود داخل كيس الديليزة.

ب. الترشيح فائق السرعة Ultrafiltration

الترشيح فائق السرعة عبارة عن تقنية تستخدم غشاء شبه منفذ لفصل المواد الذائبة تبعا لأحجامها تحت ضغط. وهذه الطريقة تشابه الديليزة ولكنها سريعة جدا. والأغشية شبه المنفذة لها القدرة على فصل البروتينات التي لها وزن جزيئي يتراوح ما بين ٥٠٠ - ٣٠٠,٠٠٠. الجزيئات التي حجمها أكبر من قدرة فصل الغشاء يتم حجزها وتصبح جزءا من الـ retentate بينما الجزيئات الصغيرة تمرر خلال الأغشية وتصبح جزءا من الراشح. ويمكن استخدام الترشيح فائق السرعة لتركيز المحاليل البروتينية، إزالة الأملاح، تبادل المحاليل المنظمة، تجزئة البروتينات تبعا لأحجامها.

وتوجد أنواع عديدة من أجهزة الترشيح فائق السرعة للاستخدام المعملّي أو الاستخدام على نطاق واسع. ويتم ترشيح المحلول البروتيني الموجود داخل الخلية المتحركة بواسطة الغشاء شبه منفذ تحت ضغط الغازات. ويحجز المحلول البروتيني المركز ذا الوزن الجزيئي الأكبر من نفاذية الأغشية داخل الخلية، وقد تم تصميم بعض أجهزة الترشيح فائق السرعة للاستخدام في الطرد المركزي.

ج Size exclusion chromatography

يسمى أيضا gel permeation chromatography وهو نظام عمودي يمكن أن يستخدم في فصل البروتينات عن طرق الحجم، حيث يمر المحلول البروتيني خلال عمود يحتوي على دعامة صلبة مكونة من كرويات

مسامية مصنوعة من مادة عديدة البلمرة مترابطة بالعرض مثل الآجاروز أو الدكتران. فالجزيئات الأكبر من مسام الكريات تتحرك بسرعة من خلال العمود ويحدث لها إزاحة elution من العمود في وقت قصير. أما الجزيئات الصغيرة فتدخل المسام في الكريات وبذلك تتحرك ببطء شديد من خلال العمود. والجزيئات المتوسطة الحجم تتداخل جزئيا مع الكريات المسامية ويحدث لها إزاحة على فترات متوسطة. وبالتالي يحدث للجزيئات elution من على العمود في ترتيب حسب انخفاض حجمها. والكريات ذات الأحجام المختلفة من المسام والتي تسمح بتجزئة جيدة للبروتينات ذات الأوزان الجزيئية المختلفة متاحة تجاريا.

ويستخدم الـ Size exclusion chromatography في إزالة الأملاح، تغيير الـ buffers، تجزئة البروتينات، حساب الأوزان الجزيئية ويمكن حساب الوزن الجزيئي باستخدام الـ Chromatography للبروتين الغير معلوم والعديد من البروتينات المعلومة الوزن الجزيئي. والجزيئات القياسية المعلومة الوزن الجزيئي متاحة تجاريا ويمكن استخدامها في عمل المنحنى القياسي.

وعند توقييع الـ elution volume (Ve) لكل بروتين مقابل لوغاريتم الوزن الجزيئي نحصل على خط مستقيم.

٣- التطبيقات

Dialysis and Size exclusion chromatography تستخدم أساسا في المعامل التحليلية في فصل البروتين يستخدم الـ dialysis غالبا في تغيير الـ Buffer إلى واحد من pH المناسبة والقوة الأيونية قبل الفصل الكهربائي لعينة من البروتين. يتم عمل الـ dialysis عادة بعد ترسيب $(NH_4)_2 SO_4$ للبروتين لإزالة الملح الزائد والجزيئات الأخرى الصغيرة ولإذابة البروتين في Buffer جديد.

يستخدم الـ ultra filtration في التطبيقات المعملية والتجارية ويستخدم غالبا في تحضير تركيزات بروتينية من الشرش التي هي منتج ثانوي من صناعة الجبن.

وفى هذه العملية يستخدم غشاء نصف نفاذ فى ultra filtration ذي وزن جزئى ١٠ ٠٠٠ إلى ٢٠ ٠٠٠ للإزالة الجزئية للاكتوز والأملاح والماء من الشرش وتركيز البروتينات فى الرتتات.

٤- الفصل الكهربائى

١ الفصل الكهربائى Polyacrylamide gel

يعرف الفصل الكهربائى بأنه هجرة الجزيئات المشحونة فى محلول من خلال وسط كهربائى.

النوع الأكثر شيوعا للفصل الكهربائى للبروتينات هو zonal electrophoresis حيث تتفصل البروتينات من خليط مركب إلى Bands (خطوط) بالهجرة فى Buffer مائى من خلال نسيج شبكى عديد البلمرة Solid (صلد) يسمى الجيل.

الجيل المكون من polyacrylamide هو النسيج الشبكى الأكثر شيوعا بالنسبة للـ zonal electrophoresis للبروتينات، على الرغم من إمكانية استخدام أنواع أخرى مثل الأجاروز والنشا.

الأنسجة الشبكية (Matrix) يمكن أن تتكون فى أنابيب زجاجية أو كطبقات بين سطحين زجاجيين.

الفصل يعتمد على احتكاك البروتين من خلال النسيج الشبكى (Matrix) وشحنة جزيء البروتين

والبروتينات تكون سالبة أو موجبة الشحنة اعتمادا على pH المحلول وعلى PI لها. البروتين يكون سالب الشحنة إذا كان pH المحلول فوق درجة PI بينما يكون موجب الشحنة إذا كانت pH المحلول تحت درجة PI له. إن كبر الشحنة والفولت المستخدم سوف يحددان لى مسافة سوف يتحرك البروتين فى وسط كهربى للفصل. كلما ازداد الفولت وقويت درجة الشحنة على البروتين، ازدادت حركته من خلال الوسط الكهربى. الوزن الجزيئى والشكل اللذان يحددان قطر Stokes للبروتين أيضا يحددان مسافة الحركة من خلال النسيج الشبكى Matrix للجيل تتخفف حركة البروتينات كلما ازداد الاحتكاك الجزيء بسبب زيادة قطر Stokes وبذلك البروتينات

الأصغر تميل نحو الحركة الأسرع خلال النسيج الشبكي (Matrix) للجيل وبالمثل انخفاض حجم الثقب في نسيج الجيل سوف يقلل الحركة.

فى الفصل الكهربائى الأسمى (Native) أو الغير مدنتر (Non denaturing) تنفصل البروتينات فى صورتها الأصلية معتمدة على الشحنة والحجم والشكل الجزيئى.

صورة أخرى للفصل الكهربائى تستخدم غالبا فى فصل البروتينات هى الفصل الكهربائى التحلى Denaturing ويستخدم الفصل الكهربائى بالبولى أكريلاميد (PAGE) فى وجود anionic detergent صوديوم دوديسيل سلفات (SDS) لفصل الوحدات الصغيرة للبروتينات حسب الحجم حيث يتم إذابة البروتينات وتفككها إلى وحدات صغيرة فى buffer يحتوى على SDS وعامل مختزل. العوامل المختزلة مثل الميركابتو إيثانول أو dithiothreitol تستخدم لاختزال الروابط ثنائية الكبريت خلال وحدات البروتين أو بين الوحدات. وترتبط البروتينات بـ SDS وتصبح سالبة الشحنة وتنفصل اعتمادا على الحجم فقط.

٢-- الطرق

مصدر إمداد قوى وجهاز فصل كهربى يحتوى على النسيج الشبكي للجيل المكون من البولى أكريلاميد ومستودعين بهما buffer تكون ضرورية لعلمية الفصل. ويوضح الشكل التالى رقائى الجل slab gel ووحدة الفصل الكهربائى. تستخدم وحدة القوى لنصح مجال كهربى عن طريق الإمداد بتيار مسمر، فولت، أو قوى، يقوم الكترود الـ buffer بالتحكم فى الـ pH لكى يحتفظ بالشحنة الملائمة على البروتين ويقوم بتوصيل التيار من خلال البولى أكريلاميد جيل. وتتضمن أنظمة buffer المعتادة الـ an anioic tris (hydroxymethyl) amino methon مع محلول جيل محل عند pH ٨,٨ والـ Cationic acetate buffer عند pH ٤,٣.

النسيج الشبكى للبولى أكريلاميد جيل يتكون عن طريق بلورة الأكريلاميد وكمية قليلة حوالى ٥% أو أقل من المادة الرابطة المستعرضة (cross.)

حجم الثقوب فى الـ resolving gel يتم اختياره على أساس الوزن الجزيئى للبروتينات المطلوبة ويختلف بتغيير تركيز acrylamide فى المحلول. تنفصل البروتينات عادة على resolving gel تحتوى على ١٥-٢٠% acrylamide ويستخدم الأكرلاميد بتركيز ١٥% عادة لفصل البروتينات ذات الوزن الجزيئى الأقل من ٥٠,٠٠٠ دالتون، بينما البروتينات أكثر من ٥٠,٠٠٠ دالتون تنفصل غالبا على جيل يحتوى على acrylamide أقل من ٧%. الجيل المترج الذى يزداد فيه تركيز الـ acrylamide من القمة إلى قاع الجيل يستخدم عادة لفصل خليط من البروتينات ذات مدى وزن جزيئى كبير.

لكى نقوم بالفصل، البروتينات فى الـ Buffer ذي pH مناسبة يتم تحميلها على قمة الـ Stacking gel ويتم إضافة صبغة البروموفينول الزرقاء وهى صبغة للتعقب tracting لمحلول البروتين، هذه الصبغة ذات الوزن الجزيئى الصغير تتحرك أمام البروتين وتستخدم لمراقبة تقدم الفصل.

بعد الفصل الكهربى، تتم رؤية الخطوط (Bands) (الحزم البروتينية) على الجيل باستخدام صبغة بروتينية مثل coomassie brilliant blue أو صبغة Ver وتستخدم صبغات الإنزيم الخاصة أو الأجسام المضادة لتحديد بروتين ما.

الحركة النسبية أو حركة الفصل الكهربى (Rm) لكل band بروتين يمكن حسابها كالاتى:

$$R_m = \frac{\text{المسافة التى يتحركها من بداية الـ resolving gel}}{\text{المسافة بين بداية الـ running gel وصبغة التعقب}}$$

الطريقة

تدرج الـ pH يتكون باستخدام ampholytes التى هى عبارة عن بوليمرات صغيرة (الكتلة الجزيئية حوالى ٥٠٠٠ دالتون) تحتوى على

مجموعات موجبة وسالبة الشحنة ويتكون خليط الـ ampholyte من آلاف من البوليمرات التي توضح مدى قيم الـ pH.

وتضاف الـ ampholytes لمحلول الجيل قبل البلمرة، بعد أن يتكون الجيل وتوصيل التيار، تهاجر الـ ampholytes لإحداث تدرج الـ pH، وتهاجر الـ ampholytes سالبة الشحنة ناحية الأنود بينما تهاجر الـ ampholytes موجبة الشحنة ناحية الكاثود.

مخلوط الـ ampholytes متاح وهو يغطي مدى ضيق من pH (٢ و ٣ وحدات) أو مدى واسع (٣ - ١٠ pH) ويجب أن يتم اختياره للاستخدام على أساس خواص البروتينات المفصولة.

التطبيقات

البؤرة المتعادلة الكهربائية هي الطريقة المثلى لتحديد نقطة التعادل الكهربى لبروتين ما، وهى طريقة مثالية لتحديد نقاء البروتين المحضر وعلى سبيل المثال فإن الـ zymes ISCO للبولى فينول اكسيديز. والبروتينات النباتية والحيوانية يتم التعرف عليها باستخدام هذه الطريقة وتستخدم الـ Isoelectric focusing للتفرقة ما بين أصناف الأسماك القريبة الصلة ببعضها اعتمادا على نماذج البروتين protein patterns.

وطريقة البؤرة المتعادلة الكهربائية يمكن أن ترتبط مع الـ SDS PAGE إنتاج فصل كهربى ثنائى الأبعاد ذي فائدة كبيرة جدا لفصل مخلوط معقد جدا من البروتينات، وتسمى هذه التقنية بالتحليل الكهربى ثنائى الأبعاد حيث تنفصل البروتينات أولا فى أنبوبة الجيل والبؤرة الكهربائية المتعادلة، ثم توضع أنبوبة الجيل المحتوية على البروتينات المفصولة على قمة رقائى جل SDS PAGE وتفصل البروتينات، وبذلك فإن البروتينات تنفصل أولا على أساس الشحنة ثم بعد ذلك حسب الشكل والحجم. وأكثر من ١٠٠ من البروتينات الموجودة فى المخلوط المركب يمكن تحليلها باستخدام هذه التقنية.

يستخدم الفصل الكهربى لتحديد تركيب البروتين لمنتج غذائى. على سبيل المثال، الفروق فى تركيب البروتين لمركبات بروتين الصويا وبروتين الشرش المنتج بواسطة طرق الفصل المختلفة يمكن أن يتم تحديدها. الفصل الكهربى يمكن أن يستخدم أيضا فى تحديد نقاء مستخرج البروتين.

يستخدم PAGE SDA فى تقدير تركيب الوحدات الصغيرة من البروتين وتقدير الوزن الجزيئى للوحدات فى حدود خطأ ٥%، مع أن البروتينات عالية الشحنة أو الـ glycoproteins قد تتعرض إلى خطأ أكبر.

الوزن الجزيئى يتحدد بمقارنة Rm لوحدة البروتين مع Rm للبروتينات القياسية ذات الوزن الجزيئى المعروف.

مستحضرات البروتين القياسية تتوافر تجاريا فى العديد من الأوزان الجزيئية. ولتحضير منحنى قياسى، يوضع لوغاريمات الأوزان الجزيئية القياسية للبروتين فى مقابل قيم Rm المكافئة لهم. الوزن الجزيئى للبروتين غير المعلوم يتم تحديده من قيمة Rm له باستخدام المنحنى القياسى.

ب- بؤرة التعادل الكهربى Iso electric focusing

هو تعديل فى الفصل الكهربى، تتفصل فيه البروتينات بالشحنة فى وسط كهربى على نسيج شبكى للجيل matrix بحيث يحدث تدرج الـ pH باستخدام ampholytes تتركز البروتينات أو تهاجر إلى مكان فى التدرج عنده تساوى الـ pH الـ PI للبروتين.

وهذا التحليل Resolution يمكن استخدامه لفصل البروتينات ذات Pis التى تختلف بأقل من ٠,٠٢ من وحدة الـ pH.

ج الفصل الكهربى الشعري Capillary Electrophoresis

وفقا للقواعد المتشابهة التى تطبق لفصل البروتينات بواسطة كل من طرق الفصل الكهربى الـ Capillary والتقليدية فإنه يمكن فصل البروتينات على أساس الشحنة أو الحجم فى وسط كهربى.

الفرق الأولى بين الفصل الكهربى Capillary وبين الفصل الكهربى التقليدى هو أن الـ Capillary tubing (الأنابيب الشعرية) تستخدم مكان صب الجيل البولى أكريليميد فى الأنابيب أو الرقائق، يؤثر تدفق الـ electroosmotic خلال الأنابيب الشعرية على فصل البروتينات فى الفصل الكهربائى بالأنابيب الشعرية.

٢- الطريقة

يتكون نظام الفصل الكهربائى بالخاصية الشعرية من عمود شعري، مصدر قوة كهربية، كاشف، ومستودعين للـ buffer تدخل العينة فى ناحية المدخل للأنبوبة الشعرية ويسد مدخل مستودع الـ buffer بمحلول العينة واستخدام ضغط قليل أو تيار فولت عبر الأنبوبة الشعرية إلى أن يتم تحميل الحجم المطلوب من العينة داخل العمود.

تتكون الأنابيب الشعرية من سيليكات متدخلة ذات نصف قطر داخلى يتراوح عادة ما بين ٢٥ إلى ١٠٠ ميكرومتر، ويختلف طول العمود من سنتيمترات قليلة إلى ١٠٠ سنتيمتر. الوسط الكهربى العالى (١٠٠-٥٠٠ فولت / سم) يمكن أن يستخدم حيث إن الأعمدة الضيقة تتشتت حراريا بكفاءة عالية مما يسمح بصغر وقت التطبيق حوالى ١٠ ٣٠ دقيقة.

عند نهاية الـ run، (التطبيق) لا يمكن رؤية bands للبروتين بالصبغة كما فى الفصل الكهربى التقليدى ولكن، تجمعات البروتين نحددها على العمود وهى تهجر الكاشف، الكواشف تتشابه مع تلك المستخدمة فى high performance liquid chromatography الكواشف المرئية بالأشعة قبل البنفسجية هى الأكثر شيوعا، مع أن الفلورنيسية والموصلة متاحة، كواشف الفلوريسنس والتوصيل الكهربى متاحة، البيانات المأخوذة من الفصل الكهربى بالأنابيب الشعرية تشبه الكروماتوجرام المأخوذ من الغاز أو الكروماتوجراف الـ formance liquid.

التطبيقات

الفصل الكهربائي الشعري هو تكنيك ناشئ مازال يستخدم أساسا في معامل التحليل وليس في عمليات ضبط الجودة البروتينية، هناك ثلاثة اختلافات للفصل الكهربائي الشعري تستخدم عادة في فصل البروتينات free solution أو Capillary zone electrophoresis electrophoresis يشبه جدا الفصل الكهربائي بجيل البولي أكريلاميد فيما عدا أن البروتينات تتفصل في المحلول الحر بدخل الأنابيب الشعرية المملوءة بال Buffer مع pH المطلوب.

ويتم مع الانتشار من خلال ضيق نصف القطر للأنابيب الشعرية بحيث إن نسيج الجيل لسنا بحاجة إليه في الـ capillary zone electrophoresis يؤثر تدفق الـ electro osmotic على فصل البروتينات خلال الأنابيب الشعرية أيضا.

السيليكا الممزوجة (المنصهرة) سالبة الشحنة في جدار الأنابيب الشعرية [تحتوى على مجموعات سيلانول Si-OH] تجتذب الأيونات موجبة الشحنة (كاتيونات) من الـ Buffer لتكون طبقة أيونية مزدوجة عند الحد الفاصل بين جدار عمود الأنبوبة الشعرية والـ Buffer.

وعند إمرار التيار الكهربائي تنجذب الكاتيونات المكونة للطبقة الممزوجة ناحية الكاثود وتجذب الجزيئات الأخرى (بغض النظر عن الشحنة) فى نفس الاتجاه. وبذلك فإنه فى طريقة الـ free solution capillary electrophoresis يمكن فصل الكاتيونات والأنيونات والجزيئات غير المشحونة فى تجربة واحدة.

ويمكن التحكم فى تدفق الـ electro osmotic بتغيير الـ pH أو القوة الأيونية للـ Buffer لتغيير الشحنة على جدار الأنابيب الشعرية وتغير معدل هجرة البروتين.

تستخدم طريقة capillary zone electrophoresis فى تجزئة بروتينات اللبن، بروتينات الصويا وبروتينات الحبوب.

وتستخدم طريقة SDS capillary gel electrophoresis فى فصل البروتينات حسب الحجم لتحديد الكتل الجزيئية. فى هذا التكنيك تتحلل البروتينات وتتفكك فى وجود SDS وعامل مختزل ثم تحدث التجزئة فى الأنابيب الشعرية المملوءة بالبولى أكريلاميد جيل ذات حجم ثقوب معين، تبادلياً، تضاف البوليميرات الخطية مثل ميثيل السييليلوز، الدكستران أو بولى إيثيلين جليكول للـ Buffer من خلال الأنابيب الشعرية فى تكنيك يسمى dynamic sieving capillary electrophoresis.

هذه البوليميرات المعقدة تعمل مثل الثقوب فى جيل البولى أكريلاميد لكى تبطئ من هجرة البروتينات الأكبر وتسمح بالفصل حسب الحجم.

البروتينات يمكن أيضاً أن تنفصل على أساس نقاط التعادل الكهربائية فى تكنيك يسمى capillary isoelectric focusing Ampholytes تستخدم لتكوين تدرج pH من خلال الأنبوبة الشعرية. لا نحتاج هذا إلى gel matrix. فى هذا التكنيك، يقلل التدفق الـ electro osmotic بواسطة تغلفة جدار الأنبوبة الشعرية بواسطة إضافات الـ Buffer لمنع التأثيرات الغير مرغوبة بسبب شحنة السطح.

٥- تحليل الأحماض الأمينية

وتعمل تحليل الأحماض الأمينية فى التحديد الكمي لتركيب الأحماض الأمينية فى بروتين ما. عينة البروتين يتم تحليلها فى الماء (hydrolyzed) لتحرير الأحماض الأمينية. ثم يتم فصل الأحماض الأمينية باستخدام الطرق الكروماتوجرافية ويتم تقدير كميتها.

ثلاث طرق يمكن استخدامها للفصل هى:

- Ion exchange chromatography.
- Reversed phase liquid chromatography.
- Gas liquid chromatography.

الطرق

بصفة عامة يتم تحليل عينة البروتين بالغليان الثابت في محلول حمض يد كل ٤٦ لمدة ٢٤ ساعة بالغليان الثابت 6NHCl لمدة ٢٤ ساعة لتحرير الأحماض الأمينية قبل تحليلها كروماتوجرافيا.

التحديد الدقيق لكمية بعض الأحماض الأمينية يكون صعبا لأنها تتفاعل بطرق مختلفة أثناء التحلل المائي. وعلى هذا يجب استخدام طرق تحلل مائي خاصة لمنع حدوث الأخطاء. التربتوفان يتكسر تماما بالتحلل الحمضي.

الميثيونين، السيستئين والثريونين والسيرين تتكسر بانتظام أثناء التحلل وبذلك سوف تؤثر درجة التحلل على النتائج.

الأسبارجنين والجلوتامين تتحول كميا إلى حمض الأسبارتك وحمض الجلوتاميك على الترتيب ولا يمكن قياسها. الأيزوليوسين والفالين تتحلل في الماء أكثر ببطئا في 6NHCl من الأحماض الأمينية الأخرى بينما لثيروزوين يتم أكسدته.

وبصفة عامة فإن فقد الثريونين والسيرين يمكن تقديره بالتحلل المائي للعينات لثلاث مدد من الوقت (٢٤، ٤٧، ٧٢ ساعة) متبوعا بتحليل الحمض الأميني. التعويض عن تكسير الحمض الأميني يمكن أن يتم بالحساب إلى وقت الصفر مفترضين I^{st} order kinetics.

الفالين والأيزوليوسين يتم تقديرهما غالبا من الـ ٧٢ ساعة hydrolysate السيستئين والسيستين يمكن أن يتحولا إلى المركب الأكثر ثباتا (حمض السيستيك) بواسطة التحلل في حمض بيرفورميك ثم التحلل في حمض يد كل ع ويلي ذلك التحليل الكروماتوجرافيا.

التربتوفان يمكن أن يفصل بالكروماتوجرافيا بعد التحلل المائي الأساسي أو يتحلل باستخدام طريقة أخرى غير تحليل الأحماض الأمينية.

في الطريقة الأصلية المستحدثة بواسطة Moore وزملائه وروجعت فيما بعد بواسطة Stein وآخرين، ثم فصل الأحماض الأمينية باستخدام

كروماتوجرافيا التبادل الأيوني كروماتوجرافى باستخدام الإزاحة والتدرجية باستخدام buffers متزايدة الـ pH والقوة الأيونية.

والأحماض الأمينية المزاحة (eluting) من العمود يتم تقدير كميتها بالتفاعل مع النيهيدرين لإنتاج منتج ملون يقاس بالتحليل الطيفى الضوئى. هذه الطريقة يتم جعلها أتماتيكية فى أواخر السبعينيات وهى الأساس للعديد من نظم تحليل الأحماض الأمينية المستخدمة حالياً. وتم تعديله للاستخدام مع high performance liquid chromatographs.

فى الثمانينيات. هذا التعديل تم تحقيقه لأن Ion exchange resins الجديدة تم استحداثها بحيث تتحمل الضغوط العالية، وأقصى درجات الـ pH والقوة الأيونية والحرارة.

الطرق الأخرى استحدثت أيضاً فى الثمانينيات باستخدام HPLC reversed phase column.

الأحماض الأمينية المستحللة مائياً يتم استخلاصها قبل تحليلها كروماتوجرافيا بالفينيل ثيوكارباميل أو مركب آخر، ثم فصله بالـ reversed phase HPLC وتم تقدير كميته بالتحليل الطيفى بالأشعة فوق البنفسجية. الطرق التسمى يستخدم فيها الـ HPLC يمكن أن تقدر كميات بالبيكو مول من الأحماض الأمينية. التجارب الكروماتوجرافية تأخذ حوالى ٣٠ دقيقة أو أقل.

كمية كل حمض أمينى فى الـ peak عادة ما يتم تحديدها عن طريق عمل Spiking للعينة مع كمية معروفة من مادة عيارية داخلية. المادة العيارية الداخلية عادة تكون حمضاً أمينياً مثل نورليوسين بحيث لا توجد عادة فى المنتجات الغذائية وعادة ما يعبر عن النتائج بالمول فى المائة، هذه الكمية يتم حسابها بقسمة الكتلة لكل حمض أمينى (محدد من الكروماتوجرام) على وزنه الجزيئى، تجميع القيم لكل الأحماض الأمينية، قسمة كل منهم على القيمة الكلية للمولات وضرب النتيجة فى مائة.

التطبيقات

تحليل الأحماض الأمينية يستخدم في تحديد القيمة الغذائية لبروتين ما وتحديد أو التعرف على البروتين المعزول.

تحليل الحمض الأميني يمدنا بالمعلومات لحساب الوزن الجزيئي لبروتين ما وأيضا حجمه الجزيئي الخاص.

البروتينات المستخدمة في أغذية الحيوانات، التركيبات الخاصة بالأطفال، الوجبات الغذائية الخاصة يتم تحليلها عادة بالنسبة لنوعية البروتين للتأكد من أن كميات الأحماض الأمينية الأساسية كافية.

فحص البروتين بالميكروسكوب

Protein visualization by Microscopy

بينما يعد تقدير كمية البروتينات أو فصلها هدفا في العديد من الحالات وقد يكون من الضروري في حالات أخرى أن نرى مكان جزيئات البروتين في الأغذية أو مكونات الغذاء، يستخدم الميكروسكوب الفلوريسنسي مع صبغات خاصة للبروتينات في هذا الغرض.

فعلى سبيل المثال، صبغة حمض ١ أنيلينو ٨- نفتالين سلفونيك (ANS) تشع إشعاعا فلوريسنسياً فقط عندما ترتبط بالبروتين. يتفاعل محلول الصبغة المائي مع العينة المحتوية على بروتين ويرى المستحضر تحت الميكروسكوب الفلوريسينسي، الصبغات الأخرى المستخدمة لرؤية البروتينات هي كوماسي بريليانز الزرقاء، وفاست الخضراء. تتأثر شدة الصبغة بالفروق التركيبية في البروتين والتغيرات التركيبية الناتجة عن التصنيع. مثال على التطبيقات تتضمن رؤية توزيع البروتينات في منتجات الحبوب، الجبن والشيوكولاتة.

اختبارات جودة البروتينات

مقدمة

الاختبارات التي تجرى لتقدير جودة البروتين تهدف إلى معرفة القيمة الغذائية لبروتينات الأغذية والقدر المتاح منها لنمو الخلايا وسلامتها. وتستخدم هذه الاختبارات كمقياس مباشر للأحماض الأمينية الأساسية وكيف يتم هضم وامتصاص البروتين والاستفادة منه في النمو. وتقسم الأحماض الأمينية إلى:

- أحماض أمينية أساسية Essential amino acid.
- أحماض أمينية غير أساسية non Essential amino acid.

وذلك بناء على الاحتياجات الحيوية اللازمة لتخليق البروتين، البروتين الذي يحتوى على نسبة عالية من الأحماض الأمينية الأساسية له قيمة حيوية مرتفعة والأحماض الأمينية الأساسية تشمل هسيتين أيزوليوسين ليوسين ليسين ميثونين فينيل الالانين فالين ثريونين تربتوفان، أما الأحماض الغير أساسية تشمل الالانين اسبارجين حمض اسبارتيك جلوتامين وحمض جلوتاميك وجليسين وبرولين وسرين، بالإضافة إلى ذلك فإن الأحماض الأمينية التالية قد تكون أساسية تحت ظروف معينة مثل taurine للرضع و cystiene للأطفال الذين يعانون من مشاكل في التمثيل الغذائي والتليف الكبدى و tyrosin للأطفال المبتسرين والذين يعانون سوء تغذية. Arginine , ctrulline , ornithine فى دورة اليوريا.

وتستخدم كل من التحليل البيولوجى (داخل الكائن الحى) أو التحليل الكيماوى أو البيوكيماوى (خارج الجسم الحى) للتحبؤ بجودة البروتين، التقديرات الطبيعية للقباس تستخدم نمو الحيوان أو التوازن النيتروجينى والتتبؤ بكمية تمثيل البروتين ومدى استفادة الجسم به وفى بعض الحالات تستخدم الاختبارات الميكروبيولوجية للتحبؤ بجودة البروتين. يستخدم الفحص فى المعمل أكثر من الفحص الطبيعى لأنه أسرع وأقل تكلفة. يشمل الفحص

المعملية دراسة النظام الإنزيمى للحيوان الندى. تقارن الاختبارات المعملية الأخرى ما بين الأحماض الأمينية الداخلة فى تركيب البروتين ومقارنتها مع واحد أو أكثر من البروتينات القياسية.

الاعتبارات العامة

١ - تقدير الاحتياجات البروتينية

حددت احتياجات جسم الإنسان من البروتين والمستويات الموصى بها طبقا لمنظمة الصحة العالمية والفاو (FAO / WHO) و (FNB/NAS).

أوصت (FAO / WHO) عام ١٩٨٥ بأن تكون كمية البروتين التى يتناولها الشخص البالغ ٠,٧٥ جم من البروتين / ١ كجم من وزن الجسم يوميا أو ٥٢,٥ جم بروتين لشخص بالغ وزنه ٧٥ كجم والكميات الموصى بها فى الأطفال والرضع أعلى، والكميات الموصى بها للأطفال تنخفض تدريجيا كلما اقترب الطفل من حالة البلوغ. وتستخدم اختبارات جودة البروتين لتوضيح كيف يفى الغذاء بالاحتياجات البروتينية. ويوضح الجدول رقم (٣٤) الاحتياجات المقترحة من الأحماض الأمينية للإنسان ومقارنتها بالكازين.

جدول رقم (٣٤): الاحتياجات المقترحة من الأحماض الأمينية للإنسان ومقارنتها بالكازين

<i>SUGGESTED PATTERN OF REQUIREMENT (mg/g crude protein)</i>						
<i>Amino acid</i>	<i>Infant mean (range)</i>	<i>Preschool Child (2-5 years)</i>	<i>School age child (10-12 years)</i>	<i>Adult</i>	<i>Reported composition</i>	
					<i>Laboratory Rat</i>	<i>casein</i>
Histidine	26(18-36)	(19)	(19)	16	25	32
Isoleucine	46(41-53)	28	28	13	42	54
Leucine	93(83-107)	66	44	19	62	95
Lysine	66(53-76)	58	44	16	58	85
Methionine + Cystine	42(29-60)	25	22	17	50	35
Phenylalanine + tyrosine	72(68-118)	63	22	19	66	111
Threonine	43(40-45)	34	28	9	42	42
Tryptophan	17(16-17)	11	(9)	5	12.5	14
Valine	55(44-77)	35	25	13	50	63
Total						
Including histidine	460(408-588)	339	241	127	407.5	499
Minus histidine	434(390-552)	320	222	111	382.5	499

٢- التأثيرات القياسية واختبارات جودة البروتين

اختبار وإجازة طرق قياس جودة البروتين مهم من الناحية الصحية وحماية المستهلك من الغش التجارى، والدراسات الإكلينيكية التى تتم على الإنسان والتى تقيس النمو والمؤشرات البيولوجية الأخرى مثل الميزان النيتروجينى تقدم أكثر التقديرات دقة لجودة البروتين. ومع ذلك فالاختبارات الإكلينيكية عادة ما تكون غير ملائمة وغير عملية لاختبارات قياس جودة البروتين الروتينية. وتعتبر طريقة نسبة كفاءة البروتين PER protein (PER) efficiency ratio واحد، من طرق تقدير جودة البروتين الواسعة الانتشار وقد ظهرت عام ١٩١٩، وتقيس طريقة PER قدرة البروتين المختبر (مقارنة بالكازين) على تدعيم النمو وسرعته. وقد استخدمت بصورة واسعة فى التنبؤ بجودة البروتين الذى يتناوله الإنسان، وهى حتى الآن الطريقة التى اعتمدها الـ IIDA فى مجال التغذية. وبوجه عام فإننا نغالى فى تقدير قيم الـ PER لبعض البروتينات وخاصة البروتين النباتى.

وتحتاج طريقة الـ PER لوقت طويل لإجرائها، وقد انتقدت لأنها لا تأخذ فى الاعتبار البروتين المستخدم فى المحافظة على الخلايا. وخلال الفترة من عام ١٩٨١ - ١٩٨٩ قامت لجنة دستور الأغذية باتخاذ العديد من الإجراءات لتقييم جودة البروتينات النباتية فى تغذية الإنسان. وهذا التقييم أدى فى النهاية لتوصية أصدرها مؤتمر ضم خبراء من كل من الـ FDA , WHO باعتبار طريقة: Protein digestibility corrected amino acid score (PDCAAS) طريقة رسمية لتقدير جودة البروتين روتينيا للإنسان بدلا من طريقة الـ PER. وتحتاج طريقة الـ PDCAAS لقياس دقيق لتركيب الأحماض الأمينية وتحليل قابلية البروتين للهضم بعناية.

وفى عام ١٩٩٩ اقترحت الـ IIDA استمرار استخدام الـ PER لفحص جودة البروتين كجزء من الـ Nutritional labeling and education Act (NLEA).

ومع ذلك زاد الجدل من قبل العديد من الهيئات نحو هذا الموضوع مما جعل الـ IIDA عام ١٩٩١ تعيد النظر فى اقتراحها وتستخدم

الـ PDCAAS كطريقة دقيقة لتقدير القيمة الهضمية بخلاف تلك المطلوبة للأطفال.

الطرق

١ - أنظمة النمو والميزان النيتروجيني

تُعتمد اختبارات قياس جودة البروتين بصورة رئيسية على دراسات تغذية الفئران وقياس التوازن النيتروجيني أو النمو، وعن طريق قياس النمو يستخدم اختبار PER بصورة موسعة ولقد تم تعديل طريقة PER لتعطي ما يطلق عليه NET PROTEIN RATIO (NPR) ولتقدير التوازن النيتروجيني يستخدم كل من القيم الحيوية (BV) و NPU ويعتبر NPU تعديلاً لطريقة BV.

نسبة كفاءة البروتين Protein efficiency ratio

يعتبر الـ PER تقدير بيولوجي أقرته AOAC لتقدير جودة البروتين في الأغذية المختلفة أو مكونات الغذاء.

الأساس العلمي

تعتمد طريقة PER أساساً على الزيادة التي تحدث في وزن مجموعة من ذكور الفئران المقطومة والتي تم تغذيتها على البروتين المختبر، ثم مقارنتها مع مجموعة أخرى تتغذى على وجبة يعتبر الكازين مصدراً للبروتين لها. كلما كانت القيمة الغذائية للبروتين المختبر مرتفعة، حدثت زيادة سريعة في نمو الحيوانات، يتم تقدير جودة البروتين المختبر بالنسبة للكازين وبوجه عام فإن البروتين ذا PER أكبر من ٢ يكون عالي الجودة و ١,٥ ٢ يكون متوسط الجودة، أقل من ١,٥ منخفض الجودة.

وحيث إن PER اختبار يتم على الكائن الحي فإنه تشمل قابلية البروتين للهضم والدرجة التي توجد عليها الأحماض الأمينية في صورة متاحة بيولوجياً، ومع ذلك فإنه يصعب من اختبار PER تحديد الدور الذي يؤثر كل عامل من هذه العوامل على جودة البروتين.

خطوات التجربة

تستخدم مجموعة من ذكور الفئران المفطومة من نفس النوع (عمرها من ٢١ - ٢٨ يوماً) ويتم تغذيتها على وجبة غذائية تحتوى على ١٠% بروتين، ويجب ألا يقل عدد الفئران فى كل مجموعة عن ١٠، مجموعة واحدة يتم تغذيتها على الوجبة التى تحتوى على الكازين (المقارنة) أما باقى المجموعات تتغذى على البروتين المختبر . يمكن اختبار أكثر من بروتين فى نفس التجربة أو عن طريق مجموعات متعددة، ويجب أن يحتوى أى بروتين مختبر على ١٨% على الأقل نيتروجين إذا ما أريد إدخاله ضمن الوجبة محل الاختبار ، وذلك بالمستوى المضبوط بالوزن، وملاحظة أن الوجبات يجب أن تحتوى على نفس القدر من السعرات الحرارية، وتحتوى على الكربوهيدرات فى صورة نشا الذرة والليبيدات فى صورة زيت بذرة القطن والألياف الخام فى صورة سليولوز ومخاليط متزنة من الفيتامينات والأملاح، ولكن يؤخذ فى الاعتبار الفرق فى المحتوى البروتينى ما بين المواد المختلفة التى يتم اختبارها فإنه يجب ضبط كمية نشا الذرة فى الوجبة الغذائية. توضع الفئران فى أقفاص فردية ويتم إمدادها بالكمية المحسوبة من الوجبات الغذائية والماء.

يسجل وزن كل حيوان فى بداية التجربة مع قياس كل من وزن الجسم والغذاء المتناول على فترات منتظمة (على الأقل كل ٧ أيام) أثناء التجربة والتى تستمر لمدة ٢٨ يوماً تحسب PFR على أنه مقدار زيادة فى الوزن / جرام من البروتين (% نيتروجين $\times 6.25$) الذى يتم تغذية الفئران عليه ويتم حساب PFR باستخدام متوسط الزيادة فى الوزن ومتوسط الكمية المتناولة من البروتين وكل مجموعة فى اليوم الثامن والعشرين.

$$PFR = \frac{\text{الزيادة فى الوزن فى المجموعة المختبرة (بالجرام)}}{\text{الكمية التى تم استهلاكها من البروتين (بالجرام)}} \quad (١)$$

قيمة PER المعدلة تستخدم لمقارنة جودة البروتين المختبر إلى الكازين القياسى، PER للكازين فى حدود ٢,٥ ونتائج البروتين المختبر تكون طبيعية لقيم الكازين فى محاولة تقليل الاختلافات المعملية ويلاحظ:

$$\text{PER المعدلة} = \frac{\text{PER للبروتين المختبر}}{\text{PER للكازين المقارن}}$$

التطبيقات

يمكن استخدام PER فى التميز بين البروتينات على الرغم من أن الاختبار يميل إلى إعطاء تقدير أكبر من الحقيقى لبعض البروتينات ذات المصدر الحيوانى، وإعطاء تقدير أقل من الحقيقى لبعض البروتينات ذات المصدر النباتى. وجود البروتينات النباتية يكون أقل من الحقيقى بسبب الاحتياج الأكبر نسبيا لبعض الأحماض الأمينية الأساسية فى الوجبة الغذائية عندما يتم تغذية الفئران المفطومة (معدل النمو بها أسرع) مقارنة بالإنسان، من وجهة نظر الصحة العامة فإن التقديرات الأقل من الحقيقة PER ليست بالضرورة ذات أثر ضار، ومع ذلك فإنه يوجد ميل نحو تسجيل تقديرات أعلى من الحقيقة فيما يختص بالاحتياجات التغذوية من الهستدين أيزوليوسين ثريونين فالين والأحماض الأمينية المحتوية على الكبريت (سستين ميثونين) وأيضا فإن الكازين يكون أقل من صورة البروتين المقارن ويكون أقل مقدار ١٥ ٣٠% وذلك لمقابلة احتياج الفئران من الأحماض الأمينية الكبريتية. إن العيب الرئيسى فى طريقة PER هو أنها تختبر النمو وهى بذلك لا تأخذ فى الاعتبار البروتين المستخدم فى المحافظة على الخلايا. إن البروتين الذى لا يساعد على النمو له PER تساوى صفر على الرغم من أن أخذه يكون مناسب للوفاء بالاحتياجات البروتينية للبالغين ومثل هذه المشاكل تؤدي إلى التوصية باستبدال PER بطرق أخرى.

٢- نسبة البروتين الصافى Net protein ratio

طريقة نسبة البروتين الصافى NPR ما هى إلا فحص للنمو الحيوانى والتسبؤ بقيم البروتين المختبر اللازمة للمحافظة على الخلايا، فالبروتين قد يحتوى على كمية كافية من الأحماض الأمينية الأساسية للمحافظة على الخلايا على الرغم من أن النسبة ليست مرتفعة بالدرجة الكافية لتدعيم النمو.

تجرى غالبا طريقة NPR مع PIR فى ان واحد. إحدى مجاميع الحيوانات يتم تغذيتها على غذاء خال من البروتين ومجموعة أخرى يتم تغذيتها على الغذاء محل الاختبار.

متوسط الفقد الحادث فى وزن الحيوانات التى تم تغذيتها على الغذاء الخالى من البروتين سجلت بعد ١٠، ١٤ يوماً يتم حساب قيمة NPR على أساس الاحتياجات من البروتين اللازمة للمحافظة على الخلايا، وهو يمثل الزيادة فى وزن الحيوانات التى غذيت على الغذاء المختبر بإضافة متوسط الفقد فى وزن الحيوانات التى غذيت على وجبة خالية من البروتين.

زيادة فى وزن الحيوانات المحسنة (جم) - الفقد فى وزن الحيوانات التى تغذى على وجبة خالية من البروتين (جم)

= NPR

وزن البروتين الذى استهلكته الحيوانات المختبرة (جم)

٣- القيم الحيوية والاستفادة من البروتين الصافى

Biological value and Net protein utilization

بعكس طريقة NPR , PIR ، والنسبة التى تقيس النمو فإن القيم الحيوية (BV) و NPU يتم تقديرها من خلال الميزان النيتروجينى (N). ويمكن حساب الميزان النيتروجينى بواسطة النيتروجين الذى تتناوله حيوانات التجارب خلال الوجبة الغذائية مطروحا منه احتياجات العمليات الحيوية من النيتروجين الموجود فى البراز.

الميزان النيتروجينى (B) =

النيتروجين المتناول (النيتروجين فى البراز + نيتروجين فى البول)

القيمة الحيوية للبروتين المختبر هي نسبة النيتروجين الممتص واللازم للنمو للمحافظة على الخلايا إلى معدلات العلميات الحيوية وفقد الحادث في النيتروجين.

$$BV = 100 (B - BO) / A$$

حيث B : الميزان النيتروجيني
BO : الميزان النيتروجيني في الحيوانات التي غذيت على وجبة خالية من البروتين
A : النيتروجين الحقيقي الممتص

النيتروجين الحقيقي الممتص = النيتروجين المتناول - النيتروجين المفقود في براز الحيوانات التي غذيت على بروتين مختبر النيتروجين المفقود في البراز للحيوانات التي غذيت على وجبة خالية من البروتين) .

$$\text{القيمة الحيوية} = \frac{N \text{ المتناول } (N \text{ في براز كلى } N \text{ في براز بطى النمو } (N \text{ الكلى في البول } N \text{ في بول باعلى النمو})}{N \text{ المتناول } (N \text{ الكلى في البراز } N \text{ براز بطى النمو})}$$

NPU هو نسبة النيتروجين المحتجز داخل الجسم من النيتروجين المتناول والذي يتم احتجازه داخل الجسم. ويمكن تحديد قيمة NPU عن طريق مقارنة المحتوى النيتروجيني لجثث مجموعة الحيوانات التي تم تغذيتها على وجبة تحتوى البروتين المختبر، والمحتوى النيتروجيني لجثث مجموعة أخرى من الحيوانات التي تم تغذيتها على وجبة خالية من البروتين.

$$NPU = \frac{N \text{ المحتجز}}{N \text{ المتناول}} \times 100 = \text{قابلية الهضم الحقيقية}$$

٤- نماذج تقييم الأحماض الأمينية

Amino Acid scoring patterns

تفيد العديد من طرق تقدير جودة البروتين في إعطاء بيانات عن المحتوى من الأحماض الأمينية. حيث يتم مقارنة محتوى البروتين المختبر من الأحماض الأمينية بنظيره في البروتين المقارن، لتقدير جودة البروتين تتم على أساس إما الحمض الأميني الأساسي أو كل الأحماض الأمينية الأساسية، ويمكن تصحيح تقدير جودة البروتين على أساس القابلية للهضم عن طريق الفحص المعمل أو البيولوجي. وبعض الطرق التي تستخدم محتوى البروتين من الأحماض الأمينية. تجرى اختبارات مراقبة جودة مناسبة لهذا الشأن وعندما تشتمل طريقة تقييم الحمض الأميني على تعديل ما لتقدير القابلية للهضم البروتين فإنها قد تعطى تقديراً أكثر دقة.

ويتم الاستفادة من المعلومات الخاصة بتحليل محتوى الأحماض الأمينية بمقارنتها بمحتوى الأحماض الأمينية في البروتين المختبر ومع نظيرها في البيض ولبن الأم أو بروتينات اللبن البقري، أو مع نموذج قياس وضع على أساس احتياج الإنسان من الأحماض الأمينية لأن الاحتياج من الأحماض الأمينية واللازم لنموه والمحافظة على الخلايا يختلف مع اختلاف العمر.

وتستخدم نماذج قياسية مختلفة لتقدير القيمة الغذائية للبروتين المختبر للأطفال الرضع والأكثر سناً وللبالغين.

وبالنسبة لطريقة تقييم الأحماض الأمينية فإن النموذج القياسي للأطفال عمر ما قبل المدرسة يوصى به لتقدير جودة البروتين في كل المجموعات ما عدا الأطفال الرضع، بالرغم من أن ذلك قد يعطى تقديراً أقل من الحقيقة للاحتياجات البروتينية وتقديرات أقل من الحقيقة لجودة البروتين للبالغين والأطفال الأكبر سناً. فمثلاً في الرضع النموذج القياسي الموصى به هو تركيب الأحماض الأمينية الموجودة في لبن الأم.

إن طرق تقدير جودة البروتين التي تعتمد على تركيب الأحماض الأمينية تتطلب تحليلاً دقيقاً لمحتوى البروتين الموجود في المادة الغذائية من الأحماض الأمينية، وبوجه عام فإن تركيب الأحماض الأمينية يقدر بتحليل

البروتين مائياً إلى الأحماض الأمينية المكون له ثم فصل الأحماض الأمينية كروماتوجرافياً.

٤-١- طريقة القابلية للهضم التقييم المعدل للأحماض الأمينية
Protein Digestibility Corrected Amino Acid score (PDCAAS)

خطوات التجربة

لحساب مقدار الحمض الأميني في الأحماض الأمينية الأساسية ويقسم كمية كل الحمض الأميني الأساسي الموجود في المختبر على الكمية المناظر لها في البروتين القياسي طبقاً لخطوات إجراء PDCAAS يتم استخدام البروتين القياسي الذي أجازته هيئتي (FAO / WHO) سنة ١٩٨٥م لاحتياجات اللازمة من البروتين من عمر ٢ ٥ سنوات. Amino acid score.

مليجرامات الحمض الأميني في ١ جم من البروتين المختبر
مقدار الحمض الأميني الغير معدل =
مليجرامات الحمض الأميني في ١ جم من البروتين القياسي

PDCAAS = amino acid score for limiting amino acid X % true digestibility

الاستخدامات

ما لم يتم توضيح قيمة الحمض الأميني فيما يتعلق بالقابلية للهضم فإنه لا يعكس بصورة حقيقية جودة البروتين المختبر قيمة الحمض الأميني قد لا تكون صحيحة في بعض مخاليط الأغذية البروتينية، على الرغم من أن القيمة قد تكون المحسوبة بالفعل فيما يختص بتركيز كل بروتين من الأحماض الأمينية. وبالمثل فإن القيمة المحسوبة لجودة البروتين في الأغذية المختلفة قد لا تعطى مؤشراً جيداً على الجودة الكلية للبروتين في وجبة غذائية تحتوي على العديد من الأغذية.

ويتأثر مدى استفادة الجسم من البروتين الموجود في الوجبة الغذائية بعدة عوامل مختلفة لا تنعكس على قيم الحمض الأميني وهذه تشمل وجود الـ anti nutritonal factor مثل مثبطات الإنزيم الذي يؤثر في هضم

وامتصاص البروتين، وأيضا فإن الطرق لا تميز ما بين الأحماض الأمينية ذات الدوران الضوئي من النوع I. ، I)، وهناك اتفاق عام على أن طريقة PDCAAS لتقدير جودة البروتين تعطى نتائج أفضل بالمقارنة بطريقة PER، وقد أوصت هيئة FAO / WHO باستخدام طريقة PDCAAS كمقياس لجودة البروتين.

٥- حساب الـ PER

خطوات التجربة

يتم مقارنة تركيب الأحماض الأمينية لكل الأحماض الأمينية الأساسية في الغذاء مع الـ standard FAO / WHO عندما يتم حساب الـ PER المحسوبة (PER - C) هي عبارة عن الـ PER المحسوبة من تركيب الأحماض الأمينية للبروتين المختبر وقياس قابلية البروتين للهضم خارج الكائن الحي و الطريقة القريبة منها لحساب جودة البروتين وهي الـ discriminote calculated PER (DePER) تعتمد على حساب تركيب الأحماض الأمينية الأساسية فقط الموجودة في الغذاء ومقارنة قيم FAO/WHO القياسية.

التطبيقات

تختلف طريقة الـ PER ، C- PER ، De. PER عن الـ Amino acid scores في أنها تأخذ في الاعتبار كل المحتوى من الأحماض الأمينية الأساسية في الوجبة الغذائية. وهذا الاعتبار مفيد خاصة في الأغذية التي تحتوي على أكثر من حمض أميني أساسي بكميات قليلة نسبيا. وطرق الـ PER ، C- PER ، De- PER يوجد اتجاه لجعلها طرقا بديلة للتقييم البروتيني للأغذية أو لمكونات البروتين عند تقدير جودة البروتين.

واستخدام تقدير PER ، C- PER ، De- PER معا يعطى تقييما واقعا لجودة البروتين في الأغذية ومكوناتها. طريقة PER ، C- PER ومعظم الاهتمام بـ PER-C يرتبط بواقعية مقاييس القابلية للهضم التي تجرى في المعمل.

جدول (٣٥) الأحماض الأمينية (جم/١٦ جم نيتروجين) المقترحة لتقييم البروتينات

الأحماض الأمينية	FAO/WHO/UNU mg/g protein (1985)				FAO 1973	FAO refer- ence protein	WHO /FAO 1973	Whole egg
	Infant	1-5 years	10-12 years	Adult				
Isoleucine	55(44-77)	35	25	13	4.2	4.2	5.0	7.62
Leucine	93(83-107)	66	44	19	4.8	4.8	7.0	8.85
Methionine +cystine	42(29-60)	25	22	17	2.2	2.2	-	-
					2.0		3.5	5.54
Threonine	43(40-5)	34	28	9	2.8	2.6	4.0	5.07
Phenylalanine + Tyrosine	72(68-118)	63	22	19	2.8	2.8	-	-
					-	-	6.0	10.03
Lysine	66(53-76)	58	44	16	4.2	4.2	5.5	6.45
Tryptophan	17(16-17)	11	9	5	1.4	1.4	1.0	1.60
Arginine	-	-	-	-	-	2.0	-	-
Histidine	26(18-36)	19	19	16	-	2.4	-	-

المصدر: Alsmeyer, et al, (1974)

هذا ويقدر ما يسمى Chemical score للبروتين على أساس أى من الاتجاهات الموضحة فى الجدول رقم (٣٥) كما يمكن استخدام أربعة أحماض أمينية فقط فى هذا الشأن وهى:

Lysine , methionine , cystine and tryptophan

هذا ويمكن استنتاج بعض المقاييس الحيوية Biological measurements من تحليل الأحماض الأمينية مثل قيم الـ (PER) والتي تعرف باسم Protein efficiency ratio.

$$PER = - 0.664 + 0.456 (\text{Leucine}) + 0.047 (\text{Proline})$$

$$PER = - 0.468 + 0.454 (\text{Leucine}) + 0.0105 (\text{Tyrosine})$$

$$PER = - 1.816 + 0.435 (\text{Methionine}) + 0.078 (\text{Leucine}) + 0.211 (\text{Histidine}) + 0.944 (\text{Tyrosine})$$

كما أن هناك برامج يستخدم فيها الحاسب الآلى لحساب كل من الـ Chemical scores والمقاييس الحيوية.

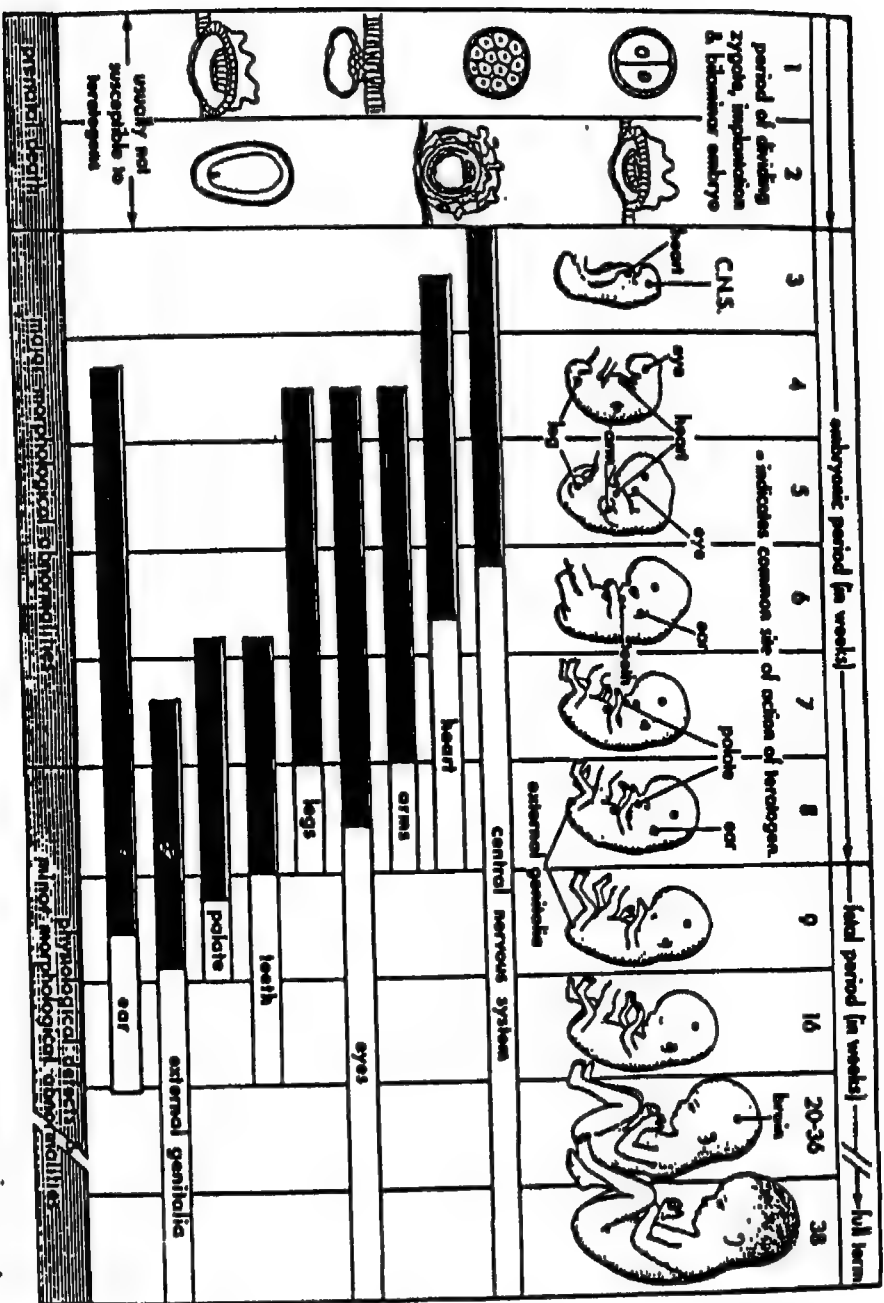
ومن ناحية أخرى يمكن حساب الـ Biological value (B.V.) من المعادلة الآتية:

$$B.V. = 1.09 (EAAI) - 11.73$$

حيث تمثل (EAAI) معامل تكافؤ الأحماض الأمينية الأساسية وهو عبارة عن المتوسط الهندسى لنسبة الأحماض الأمينية الأساسية فى بروتين المادة الغذائية إلى مثيلاتها فى نموذج البروتين الخاص بالـ FAO / WHO UN ./

ومن المعروف أن البروتينات والأحماض الأمينية تلعب دورا مهما وحيويا فى تكوين الجنين ومراحل النمو المختلفة، مع الأخذ فى الاعتبار أن كل مرحلة من المراحل الموضحة فى الشكل رقم (١٣) ترتبط بنوع معين من سلاسل الأحماض الأمينية بترتيب معين لتكوين تركيب معين من بروتينات الخلايا.

هذا والجدير بالذكر أن الـ PER يتم حسابها عن طريق التجارب الحيوية باستخدام فئران التجارب إلا أن حسابها من خلال تقدير الأحماض الأمينية يوفر كلا من الوقت والتكاليف الاقتصادية ويوضح الجدول رقم (٣٦) مقارنة بين قيم الـ PER المتحصل عليها من حيوانات التجارب وتلك المتحصل عليها من المعادلات الرياضية التى تعتمد على تقدير الأحماض الأمينية والسابق الإشارة إليها.



جدول (٣٦) تقدير الـ PER في المنتجات الغذائية رياضيا

Sample	Characteri- zing	Observed PER	Estimated PER			Difference in PER (estimated-observed)		
	ingredients		Eq.1	2	3	Eq.1	2	3
Meat and vegetable combinations								
1827	(M10V40)	1.7	1.4	1.6	1.6	-0.3	-0.1	-0.1
2385	(M20V50)	2.3	2.6	2.8	2.3	+0.3	+0.5	0
0570	(M12V50)	2.0	3.5	3.6	4.0	+1.5	+1.6	+2.0
1231	(M10V40)	1.6	1.8	1.7	1.6	+0.2	+0.1	0
1287	(M10V35)	1.6	1.6	1.9	1.7	0	+0.3	+0.1
6210	(M25V40)	3.0	2.8	2.8	3.2	-0.2	-0.2	+0.2
6216	(M25V40)	3.1	2.8	2.8	2.9	-0.3	-0.3	-0.2
6230	(M30V35)	3.0	2.9	2.6	3.0	-0.1	-0.4	0
6250	(M25V40)	2.8	2.8	2.8	2.8	0	0	0
6270	(M25V55)	2.9	1.7	2.8	2.5	-1.2	-0.1	-0.4
6285	(M25V35)	2.5	2.3	2.3	2.6	-0.2	-0.2	+0.1
6316	(M25V30)	2.2	2.0	1.9	2.0	-0.2	-0.3	-0.2
6321	(M20V25)	2.5	2.4	2.5	2.5	-0.1	0	0
6341	(M20V20)	3.0	2.1	2.8	2.7	-0.9	-0.2	-0.3
6679	(M50V50)	2.5	2.4	2.4	2.7	-0.1	-0.1	+0.2
Poultry and vegetable combinations								
2386	(P15V50)	2.0	1.9	2.1	2.0	-0.1	+0.1	0
0553	(P11V55)	1.8	1.9	2.0	1.8	+0.1	+0.2	0
1081	(P5V25)	1.5	0.6	1.3	1.2	-0.9	-0.2	-0.3
6220	(P45V40)	2.7	1.9	2.5	2.8	-0.8	-0.2	-0.1
6290	(P20V0)	2.9	2.0	2.1	2.8	-0.9	-0.8	-0.1
6311	(P30V35)	2.5	2.1	2.3	2.3	-0.4	-0.2	-0.2
6344	(P15V30)	2.7	1.9	2.3	2.8	-0.9	-0.4	-0.1
6677	(P50V45)	2.7	2.2	2.3	2.6	-0.5	-0.4	-0.1
6680	(P25V40)	2.6	2.0	2.1	2.3	-0.6	-0.5	-0.3
Meat, noodie, and vegetable combinations								
1651	(M15,V10,N12)	2.3	1.4	1.6	1.7	-0.9	-0.7	-0.6
2157	(M10,N10)	2.0	1.5	1.6	1.5	-0.5	-0.4	-0.5
1137	(M15,V30,N5)	1.2	1.2	1.6	1.2	0	+0.4	0
1221	(M10,N10,V5)	2.5	1.6	1.8	2.2	-0.9	-0.7	-0.3
6012	(M20,V15,N20)	2.8	3.8	3.9	3.2	+1.0	+1.1	+0.4
6113	(M20,V20,N10)	2.8	2.4	2.5	2.4	-0.4	-0.3	-0.4
6235	(M25,N20,V30)	2.6	2.6	2.7	2.7	0	+0.1	+0.1
6261	(M10,V20,N20)	1.8	1.8	1.9	1.6	0	+0.1	-0.2
6291	(M10,N20,V20)	2.4	2.3	1.6	2.4	-0.1	-0.8	0
6678	(M25,N25,V40)	3.1	2.9	2.1	2.9	-0.2	-1.0	-0.2

تابع جدول (٣٦) تقدير الـ PER في المنتجات الغذائية رياضيا

Sample	Characterizing ingredients	Observed PER	Estimated PER			Difference in PER (estimated-observed)		
			Eq.1	2	3	Eq.1	2	3
Poultry, vegetable, and noodle combinations								
1541	(P7,N6,V5)	1.8	1.6	1.8	1.6	-0.2	0	-0.2
1621	(P6,N10,V5)	2.2	1.1	1.3	1.9	-1.1	-0.9	-0.3
0572	(P13,N6,V10)	1.9	1.2	1.4	1.8	-0.7	-0.5	-0.1
1071	(P6,N4,V80)	1.8	1.1	1.3	1.6	-0.7	-0.5	-0.2
1241	(P5,N15,V10)	2.5	1.3	1.5	1.6	-1.2	-1.0	-0.9
1251	(P5,N15,V2)	2.2	1.5	1.7	2.2	-0.7	-0.5	0
1311	(P6,V30,N5)	1.9	1.2	1.3	2.0	-0.7	-0.6	+0.1
6032	(P15,V15,N20)	2.6	2.0	2.2	2.8	-0.6	-0.4	+0.2
6092	(P15,V15,N20)	2.8	2.4	2.5	2.3	-0.4	-0.3	-0.5
6133	(P20,V20,N10)	2.6	3.1	3.0	2.6	+0.5	+0.4	0
6193	(P18,V15,N10)	2.8	2.4	2.5	2.4	-0.4	-0.3	-0.4
6271	(P10,V20,N20)	2.9	2.1	2.2	2.9	-0.8	-0.7	0
Meat and dairy products combinations								
2540	(M12,N12,D2)	2.5	2.1	2.0	2.3	-0.3	-0.5	-0.2
6274	(M20,V35,D5)	2.9	2.0	2.2	2.7	-0.9	-0.7	-0.2
Meat/poultry and egg combinations								
1841	(P6,E6,V5)	2.0	1.9	2.1	2.1	-0.1	+0.1	+0.1
6686	(M30,E20)	2.8	2.6	2.7	2.7	-0.1	+0.1	-0.1
6690	(M20,E10)	2.9	2.8	2.4	2.9	-0.1	-0.5	0
6695	(M15,E50)	3.4	3.1	2.9	3.3	-0.3	-0.5	-0.1
Marine and vegetable combinations								
1367	(F20,V35)	2.0	1.8	1.9	1.7	-0.2	-0.1	-0.3
6241	(F20,V20)	3.1	2.0	2.2	1.9	-1.1	-0.9	-1.2
6243	(F25,V25)	3.6	2.0	2.3	2.4	+1.6	-1.3	+1.2
6245	(F30,V35)	2.5	1.9	2.0	2.3	-0.6	-0.5	+0.2
Poultry, vegetables, fish, and rice combinations								
6294	(P10,V30,R15,F10)	1.8	2.3	2.4	1.9	+0.5	+0.6	+0.1
Vegetables (no meat or poultry)								
1601	(V50)	0.5	0.9	1.3	0.9	+0.4	+0.8	+0.4
0571	(V65)	0.8	1.5	1.6	1.0	+0.7	+0.8	+0.2
1021	(V58,N5)	1.2	0.9	1.2	1.2	-0.3	0	0
1141	(V50,N3)	0.9	1.3	1.6	1.2	+0.4	+0.7	+0.3
1151	(V35,N5)	1.1	0.8	0.9	1.0	-0.3	-0.2	-0.1

تابع جدول (٣٦) تقدير الـ PER في المنتجات الغذائية رياضيا

Sample	Characterizing ingredients	Observed PER	Estimated PER			Difference in PER (estimated-observed)		
			Eq.1	2	3	Eq.1	2	3
Noodle and dairy products (no meat or poultry)								
2512	(N20V15D5)	2.4	1.6	1.9	2.2	-0.8	-0.5	-0.2
2701	(N15,D10)	2.4	0.3	2.0	2.4	-2.7	-0.4	0
6260	(N25,D15)	2.6	2.4	2.7	2.3	-0.2	+0.1	-0.3
6265	(V20N15D10)	2.5	2.3	2.4	2.4	-0.2	-0.2	-0.1
Various food products with beans								
1377	(M10B35V30)	0.7	2.2	2.3	2.1	+1.5	+1.6	+1.4
1467	(M4,B50)	0.7	1.9	2.0	1.3	+1.2	+1.3	+0.6
1857	(M11B55V10)	1.2	2.1	2.3	2.1	+0.9	+1.1	+0.9
2387	(M20B35V20)	1.0	2.7	2.9	2.6	+1.7	+1.8	+1.6
2957	(B80,M1)	0.5	3.3	3.4	4.2	+2.8	+2.9	+3.7
1197	(B40,V5)	0.9	1.6	1.8	0.9	+0.7	+0.9	0
1291	(M5,B60)	0.7	2.3	2.4	0.6	+1.6	+1.7	-0.1
6272	(M15V15B20)	1.7	2.4	2.6	1.9	+0.7	+0.9	+0.2
6292	(M12B30V25)	1.5	2.0	2.1	1.8	+0.5	+0.6	+0.3
Miscellaneous products								
1	Lean beef	2.8	2.9	2.9	2.9	+0.1	+0.1	+0.1
2	Partially defatted chopped beef	2.4	2.3	2.5	2.3	-0.1	+0.1	-0.1
3	Partially defatted chopped beef	1.6	1.7	1.6	1.7	+0.1	+0.1	+0.1
4	Partially defatted cured chopped beef	2.6	2.7	2.1	2.6	+0.1	-0.5	0
5	Partially defatted beef fatty tissue	1.1	1.3	1.2	1.3	+0.2	+0.1	+0.2
6	Partially defatted beef fatty tissue	1.7	1.5	1.4	1.5	-0.2	-0.3	+0.2
7	Partially defatted beef fatty tissue	1.7	1.5	1.4	1.5	-0.2	-0.3	+0.2
8	Collagen	0.0	0.1	0.3	0.2	+0.1	+0.3	+0.2
9	Yeast protein	2.1	3.0	2.2	2.3	+0.9	-0.1	+0.2
10	Yeast protein	2.2	3.2	2.4	2.1	+1.0	+0.2	+0.1
11	Yeast protein	2.3	3.3	2.5	2.6	+1.0	+0.2	+0.3
12	Yeast cells	1.9	2.6	2.0	2.8	+0.7	+0.1	+0.1
13	Yeast cells	1.8	2.4	1.6	1.8	+0.6	-0.2	0
14	Yeast cells	1.7	2.5	1.8	1.7	+0.8	+0.1	0
15	Yeast cells	1.8	2.6	1.9	1.7	+0.8	+0.1	-0.1
16	Danish pastry	2.1	2.0	2.0	2.1	+0.1	-0.1	0
17	Beef and partially defatted beef fatty tissue	2.5	2.5	2.4	2.5	0	-0.1	0
18	Beef and partially defatted beef fatty tissue	2.5	2.5	2.4	2.5	0	-0.1	0

المصدر (1973) USDA

M=meat, P=poultry, F=marine products, D=dairy products, B=eggs, V=vegetables, N=noodles, B=beans
notation (M20,V15,N20) indicates 20% meat, 15% vegetables, and 20% noodles.

٦- دليل الأحماض الأمينية الأساسية (EAAI) Essential amino acid index

خطوات التجربة

يحسب معامل الأحماض الأمينية الأساسية بأخذ النسبة ما بين البروتين المختبر إلى البروتين القياسي لكل حمض من الأحماض الأمينية الأساسية مضافا إليها الهستيدين باستخدام المعادلة التالية:

$$EAAI = \sqrt[n]{\frac{\text{ng sample amino acid} \times \text{all essential amino acids}}{\text{mg such acid in PR}}}$$

PR = Protein reference

التطبيقات

تعتبر طريقة essential amino acid index (EAAI) طريقة سريعة لتقدير جودة البروتين في الغذاء مثل طرق DC- PER , C- PER ، تحسب هذه الطريقة باستخدام محتوى الغذاء من الأحماض الأمينية الأساسية. ومع ذلك فبعكس طرق PDCAAS , C- PER فإنها لا تشمل على تقدير قابلية البروتين للهضم، ولذلك فإن هذا المعامل لا يأخذ في الاعتبار الاختلافات في جودة البروتين التي ترجع إلى تأثير طرق التصنيع المختلفة أو حسب بعض التفاعلات الكيميائية (مثل تفاعلات ميلارد).

٧- تقديرات قابلية البروتين للهضم Protein Digestibility Assays

البروتينات يتم هضمها وامتصاصها والاستفادة منها بواسطة أجسامنا ويختلف هضم وامتصاص البروتين من جسم إلى آخر وترجع الاختلافات في قابلية هضم البروتين لحساسية البروتين لإنزيمات التحلل (في أنظمة الهضم) ويرتبط ذلك مع التركيب الأول والثاني والثالث للبروتين.

ويؤثر وجود بعض المكونات غير البروتينية التي تستهلك في نفس الوقت مع البروتين على هضم البروتين. وهذه المكونات تشمل الصبغات

والألياف والعديد من المواد السامة ذات التأثير المثبط للإنزيمات المحللة للبروتين.

ويلاحظ ظروف التصنيع والتخزين قد تغير التركيب الثلاثي الأبعاد للبروتين ويزيد التصنيع من حساسية البروتين للإنزيمات الهاضمة، لأن المزيد من الروابط الببتيدية تكون عرضة لفعل هذه الإنزيمات، ومع ذلك فإن التفاعلات أيضا قد تقلل من حساسية البروتين لإنزيمات الهاضمة، بالإضافة إلى ذلك فإن هذه التفاعلات تستخدم بعض الأحماض الأمينية مثل تفاعل ميلارد، وبالتالي يؤدي إلى خفض في القيمة الحيوية عن طريق فقد في الأحماض الأمينية الأساسية وخاصة الليسين.

٧-١- الاختبارات داخل الكائن الحي In Viva Assays

قابلية هضم البروتين تقيس النسبة الممتصة من النيتروجين البروتيني والصورة الشائعة من اختبار قابلية هضم البروتين في الجسم الحي تعطى أفضل الدلائل على قابلية هضم البروتين في الإنسان عن طريق قياس التوازن النيتروجيني في حيوانات التجارب.

خطوات التجربة

يتم تغذية ذكور الفئران المفطومة (٥٠ ٧٠ جم) في البداية على وجبة خالية من البروتين لمدة ٤ أيام كدورة تمهيدية، ثم دورة متوازنة لمدة ٥ أيام (المجموع الكلي ٩ أيام). وكل يوم من الخمسة أيام الخاصة بالدورة المتوازنة يتم تقدير وزن الغذاء المستهلك بالإضافة إلى وزن أى غذاء يتناثر (لم يتم استهلاكه) وكذلك البراز. مجاميع الفئران يتم تغذيتها سواء على وجبة بها البروتين المختبر (١٠% بروتين) في نفس الوقت يتم تغذية مجموعة أخرى من الفئران الخالية من البروتين والوجبة تكون في حدود ١٥ جم (بالوزن الجاف) يوميا ويقدر المحتوى النيتروجيني في البراز بطريقة كاداهل.

تختبر الوجبات من حيث تحليل النيتروجين البروتيني الرطوبة الدهن والألياف وتحسب قابلية الهضم الحقيقية على أساس كمية النيتروجين

المهضوم والغذاء المتناول مع إجراء التعديل اللازم الذى يأخذ فى الاعتبار
الفقد فى العمليات الحيوية فى البراز.

% قابلية الهضم الحقيقى =

$$100 \times \frac{\text{النيتروجين المتناول (نيتروجين البراز - نيتروجين العمليات الحيوية)}}{\text{النيتروجين المتناول}}$$

إذا لم يحسب النيتروجين المفقود فى العمليات الحيوية فإن القيمة يطلق
عليها فى هذه الحالة:

$$100 \times \frac{\text{النيتروجين المتناول - النيتروجين فى البراز}}{\text{النيتروجين المتناول}} = \% \text{ قابلية الهضم الظاهرى}$$

التطبيقات

يمكن دراسة قابلية الهضم فى الفئران مع أخذ الحذر عند تقدير جودة
البروتين للإنسان، ومع كل الاحتمالات فإنه يلزم عند تقدير البروتين فى
الإنسان دراسة التوازن النيتروجينى وملاحظته. ولحسن الحظ فإنه عند
مقارنة النتائج المتحصل عليها من الفئران والإنسان كانت متماثلة.

٧-٢- اختبارات معملية خارج الكائن الحى In vivo assays

هناك طرق عديدة للتحليل الإنزيمى المستخدمة خارج الكائن الحى
والتي يمكن استخدامها لتقييم هضم البروتينات والاستفادة منها وعادة ما تتم
فى خطوة أو خطوتين باستخدام الإنزيمات المعوية، إنزيمات البنكرياس
لثدييات أو الإنزيمات المحللة للبروتين والمتضمنة الإنزيمات ذات المصدر
البكتيرى. ومن أمثلة الإنزيمات ومجاميعها المستخدمة.

- | | | |
|-------------|--------------|--------------------|
| 1- pepsin | 2- pepsin | pancreatin |
| 3- papain | 4- papain | trypsin |
| 5- ytrypsin | 6- trypsin | chymotrypsin |
| 7- trypsin | chymotrypsin | peptidase |
| | | bactrial protease. |

ويمكن تقسيم طرق فحص القابلية للهضم معمليا من حيث مقدار التحلل ومدى التحلل المبدئي للبروتين. ويمكن التقسيم على أساس الأنزيم المستخدم والطريقة المستخدمة في الهضم. ويتم تقدير القابلية للهضم معمليا بواسطة المحتوى البروتيني للأغذية (على أساس محتوى النيتروجيني البروتيني) والـ pH ودرجة حرارة التحضين وعامة هذه الظروف تكون ثابتة تبعا لاحتياج الإنزيم. وتتغير نسبة الإنزيم إلى المواد المتفاعلة ويعتمد ذلك على نوع الإنزيم. وتؤثر نسبة الإنزيم إلى المواد المتفاعلة على معدل التفاعل ونوع وحجم الببتيدات المتكونة أثناء التحلل وعند تقدير القابلية للهضم معمليا لا يهتم تخمر البروتين في الأمعاء، وفي مخلوط الأغذية المعقدة تتغير حساسية البروتين لإنزيمات التحلل.

٧-٣- طريقة خفض الحموضة pH Shift Method

تقدير القابلية للهضم معمليا له صلة بطريقة لـ PER - C السابق ذكرها ويتم حساب درجة هضم البروتين المختبر بالمقارنة بالكازين. وهذا التقدير يعتمد على الانخفاض الحادث في الـ pH نتيجة لتحلل البروتين. حيث تعمل إنزيمات تحليل البروتين على تكسير الببتيدات وفقد مجاميع الكربوكسيل وتحرر أيونات الهيدروجين التي تسبب خفض رقم الـ pH للمخلوط، ولهذا السبب يطلق على هذه الطريقة pH - shift أو pH - drop.

وتتلخص الطريقة في وضع وزنه من البروتين في محلول على درجة ٣٧م مع ضبط رقم الحموضة الـ pH إلى ٨ ثم يضاف إنزيمات التريبس Trypsin ولكيموتريسين Chemotrypsin والببتيديز peptidase وبعد فترة ١٠ دقائق يضاف إنزيم البيروتيز البكتيري bacterial pratecase ثم توضع الأنابيب في حمام مائي على درجة ٥٥م ثم على درجة ٣٧م لمدة ٢٠ دقيقة ثم يعين رقم الحموضة. وتحسب درجة القابلية للهضم كما يلي:

نسبة القابلية للهضم = ٢٣٤,٨٤ - [٢٢,٥٦ × رقم الحموضة بعد ٢٠ دقيقة]

واختبار القابلية للهضم حساس لدرجة أنه يكشف عن وجود مثبطات الترسين في فول الصويا والتغيرات في قابلية البروتين للهضم التي تحدث خلال المعاملات المختلفة. وبالرغم من أنه يتم ربط القيمة الهضمية المقطرة بطريقة الـ pH-Shift جيدا مع نتائج القابلية للهضم داخل الكائن الحي للمصادر المرتفعة في البروتينات فإنها لا تحدد بالضبط الاختلافات الكمية ما بين العينات المرتفعة والمنخفضة في القيمة الهضمية.

والعيب الرئيسي في طريقة الـ pH Shift أن الـ pH يكون غير ثابت أثناء سير التفاعل كما أن السعة التنظيمية buffering capacity للبيبتيدات والبروتينات والمواد الأخرى للغذاء ربما تتأثر بتغير رقم الـ pH أثناء هذا النوع من الاختبارات. وهي لا تعكس القيمة الهضمية الحقيقية للبروتينات.

٧-٤- طريقة State pH

للتغلب على المشاكل الموجودة بطريقة pH - shift تم تطوير طريقة لتقدير قابلية البروتين للهضم بتثبيت رقم الـ pH لمخلوط التفاعل أثناء فترة التحضين. وتتلخص الطريقة بما يلي:

وضع كمية من البروتين في محلول على درجة ٣٧ م مع ضبط رقم الحموضة والـ pH إلى ٨ ثم يضاف معلق من إنزيمات التريس والكيموتريسين والبيبتيداز ثم يعاد بواسطة محلول أيدروكسيد صوديوم ٠,١ عيارى وتقدر حجم القلوى اللازم للمحافظة على رقم الحموضة لتكون ٧,٩٨ لمدة ١٠ دقائق. احسب نسبة القابلية للهضم كما يلي:

$$\text{نسبة القابلية للهضم} = ٧٦,١٤ + [٤٧,٧٧ \times \text{ب}]$$

حيث ب هي حجم القلوى بالملييلتر

وفي هذه الحالة يتم استخدام نفس الإنزيمات المستعملة في طريقة الـ pH shift. ويتم استنتاج قابلية البروتين للهضم في طريقة الـ pH state من حجم القاعدة القياسية (٠,١ ع ص أ يد) المضافة أثناء التحضين للمحافظة على ثبات الـ pH عند رقم ٨ أثناء التحضين الإنزيمى وبصفة

عامة فإن طريقة الـ pH state أكثر دقة من طريقة الـ pH shift وترتبط بصورة أفضل مع القيم الهضمية داخل الكائن الحي، وكان معامل الارتباط لعدد ٣١ نوعاً من البروتينات النباتية والحيوانية أكبر من ٠,٩ مع قابلية الهضم داخل الكائن الحي لنفس البروتين.

٧-٥- طريقة الإنزيم المحمل Immobilized Enzyme Assay

حديثاً تم تطوير طريقة تقدير القابلية للهضم خارج الكائن الحي حيث تحمل الإنزيمات على كريات مسامية قطرها كبير (2000 Å) من خلال الارتباط الأميدي. حيث تمرر العينة خلال جهاز الهضم الحيوي الذي يحتوي على إنزيم الببسين المحمل ثم على الجهاز المحتوي على التربسين والكموتربسين المحمل وإنزيمات تحليل الببتيدات المعوية. حيث تتفاعل الأمينات الموجودة في العينة المهضومة في البداية O-phthaldhyed (OPA) ويتم حساب جزء الروابط الببتيدية الكلية المحللة من قيم الامتصاص، وهذه الطريقة تستغرق وقتاً ولكن لها العديد من المميزات ونتائجها ترتبط جيداً مع التقديرات الحيوية على الفئران بالمقياس للاختلافات الواسعة في بروتينات الغذاء.

٨- الحمض الأميني المتاح Amino acid Availability

طريقة الحمض الأميني المتاح تقيس القابلية للهضم النسبية للأحماض الأمينية المستقلة. وتمتص وتهضم الأحماض الأمينية في البروتين بمعدلات مختلفة لأسباب عديدة وتؤثر على الاستفادة من البروتين. فعلى سبيل المثال يختلف معدل امتصاص الحمض الأميني في مخلوط بروتين عن معدل امتصاص نفس الحمض الأميني في مخلوط بروتيني آخر والأحماض الأمينية الحرة تمتص بسرعة عن الأحماض الأمينية المكونة للبروتين. وهناك طرق نموذجية لتقدير الحمض الأميني على أساس افتراض وجود علاقة خطية مباشرة بين تركيز الحمض الأميني المحدد والاستفادة منه. في البروتين. والافتراض الثاني أن توازن الحمض الأميني في البروتين لا يؤثر على الاستفادة من الأحماض الأمينية الأساسية في الغذاء خاصة الحمض الأميني المحدد بالإضافة إلى أن توازن الحمض الأميني يلعب دوراً

مهماً في الجودة العامة لبروتينات الغذاء. ولكن هذا لا يعكس بصفة عامة أن تقدير نماذج الأحماض الأمينية يرتبط بقابليتها للهضم خصوصاً عندما تكون الطريقة المعملية (خارج الكائن الحي) هي المستخدمة لتحديد قابلية البروتين للهضم.

وتتأثر قابلية البروتين للهضم بعدة عوامل، فعلى سبيل المثال يحدث تغير للتركيب الثاني أو الثالث للبروتين أثناء المعاملة الحرارية أو بواسطة المعاملات الأخرى مما يؤدي لزيادة قابلية البروتين للهضم، لأن الروابط الببتيدية تكون أكثر عرضة للتأثير عليها. ومع ذلك نجد أن التفاعلات الشائعة في الأغذية مثل تفاعل التلون البني (ميلارد) يسبب ربط للأحماض الأمينية مما يؤدي لانخفاض قابلية البروتين للهضم بصفة عامة. ولا يعطى تركيب الأحماض الأمينية انطباعاً عن كيفية الاستفادة من الحمض الأميني ولذلك كان من المطلوب وجود اختبار آخر لتقدير الاستفادة من الأحماض الأمينية الأساسية الفردية.

ويؤدي تفاعل ميلارد للتلون البني إلى حدوث فقد في الليسين، كما يحدث فقد في الأحماض الأمينية الكبريتية (الميثونين، السستين) أثناء المعاملات. وتؤدي المعاملة الحرارية إلى تحطيم البروتينات لدرجة تؤدي لانخفاض قابليته للهضم كما تتأثر الاستفادة الحيوية من الأحماض الأمينية الأساسية الموجودة بالغذاء.

يتشابه سلوك تقدير الحمض الأميني المتاح مع طريقة تقدير القيم الهضمية الظاهرية. ومن ناحية أخرى نجد أنه بدلاً من القياس البسيط لمحتوى الوجبة والبراز من النيتروجين يتم تقدير صور الحمض الأميني في كل منهما.

ويسهم حساب اتران الحمض الأميني لكل الأحماض الأمينية ولكن بصفة عامة يقتصر ذلك على الحمض الأميني المحدد الأول أو الحمض الأولي والثاني المحددان.

اتزان الحمض الأميني =

الحمض الأميني المتناول (جرام) - الحمض الأميني المفرز في البراز (جرام).

وفى طريقة تقدير الحمض الأميني المتاح داخل الكائن الحى يغالى فى جودة البروتين لأن الجزء المعنوى من الأحماض الأمينية الأساسية المحددة (الليسين، الميثيونين، السستين، الثريونين والترتوفان) يفقد بواسطة التخمر الميكروبى فى الأمعاء الغليظة.

التقديرات الميكروبيولوجية للحمض الأميني المتاح

Microbiological Assays for Amino Acid Available

التقديرات الميكروبيولوجية باستخدام بكتريا: Streptococcus Zymogenes or pidococcus cerevisia (acidolacti) or the protozoain Tetrahymena pyriformi من الممكن استخدامها لحساب الحمض الأميني المتاح.. فى البداية يتم معاملة البروتين المختبر بالإنزيم المحلل للبروتين (أى الـ Papain) قبل إضافة الميكروب إلى مخلوط التحضين لاختصار الوقت المطلوب للاختبار. ويتم تحضين الميكروب فى بيئة تحتوى على البروتين المختبر المحلل جزئيا. ويتم استخدام العديد من تركيزات البروتين المختبر. وتستغرق فترة التحضين عدة أيام تبعا لنوع الميكروبات ويعمل النمو الميكروبى لمعدل مناسب ويتم حساب الحمض الأميني المتاح بيولوجيا.

ويستخدم ميكروب الـ S zymogenes لتقدير كل من الأرجنين المتاح، الهستدين، الليوسين، الأيزوليوسين، الفالين، الميثيونين والترتوفان ولا يحتاج الميكروب لوجود الليسين ولا يستطيع قياس هذا الحمض. ويقدر حمض الليسين ميكروبيولوجيا باستخدام ميكروب P. cerevisia ويمكن استخدام الـ Protozoan T. pyriformis لتقدير واختبار الأحماض الأمينية التالية: الأرجنين (الذى يحتاجه الفئران)، الهستدين، الأيزوليوسين، الليوسين، الليسين، الميثيونين + السستين، الفنيل آلانين + الثيروزين، الثريونين، الترثوفان أو الفالين. والمعلومات المتحصل عليها من الاختبار باستخدام T. pyriformis ترتبط جيدا مع النتائج المتحصل عليها من الاختبارات الحيوية على الفئران.

ومن ناحية أخرى نجد أن العديد من الإضافات الشائعة التي تضاف للغذاء وتشمل: البروبيونات، البنزوات، السوربات، النترات، erythorbate، الأسكوربات وبعض التوابل تتداخل أو تتعارض مع التحليل باستخدام الـ protozoan.

٩- تقدير الليسين Assay of Lysine

١- تقدير الليسين باستخدام 2,4 Dinitrobenzene Fluoro

يتفاعل البروتين المختبر مع الـ 2,4 Fluoro dinitrobenzene (DNFB) حيث يتفاعل الـ DNFB مع مجموعة الأمين الحرة فى الليسين ويتم تقدير صورة الحمض الأميني للبروتين المختبر المعامل بـ DNFB بالإضافة إلى البروتين المختبر الغير معامل بهذه المادة. وكمية الليسين المستفاد منها حيويًا عبارة عن كمية الليسين الموجودة فى العينة الغير معاملة مطروحاً منها الكمية الموجودة فى العينة المعاملة بـ DNFB.

وتشمل الطرق الأسبكتروفوتومترية لتقدير الليسين المتاح تفاعل البروتين مع الـ DNFB التحليل الحامضى للبروتين ومقارنة كمية الـ reactive lysine DNFB مقدرة جرام لكل ١٦ جرام نيتروجين مع الليسين هيدروكلوريد مونوهيدريت القياسية (DNP-lysine) وبصفة عامة فإن طريقة الـ reactive lysine - تعطى دلالة جيدة عن كمية الليسين المتاحة حيويًا فى البذور الزيتية، مسحوق اللبن، دقيق الأسماك. وهذه الطريقة تناسب بدرجة أقل البروتينات المحللة جزئياً مثل الخضراوات المحللة، بروتينات اللحوم، مسحوق الأسماك، وبروتينات الأغذية التي تحتوى على نسبة عالية من السكريات المختزلة مثل بعض الحبوب. لأن السكريات التي تتحرر أثناء التحليل تؤدي إلى انخفاض مشتقات الـ DNA lysine بمقدار ٣٠%. وللتغلب على هذه المشكلة عند تحليل هذه الأغذية يتم إضافة كمية زائدة من الـ DNFB لوسط التفاعل.

٢- تقدير الليسين باستخدام Trinitrobenzene sulfonic

يستخدم الكاشف القابلة للذوبان في الماء Trinitrobenzenes sulfonic Acid (TNBS) لقياس الليسين الحر. ومع ذلك نجد أن مشتقات الـ lysine TNBS تكون أكثر عرضة للفقد أثناء التحليل الحامضي عن مشتقات الـ DNFB وكما هو الحالة في الـ DNFB فإن الـ TNBS تتفاعل مع مشتقات الليسين المتكونة في بداية تفاعل ميلارد للتلون البنى والتي تحجز ولا يستفاد منها حيويًا. ويحدث تحلل لمشتقات الـ TNBS المتكونة أثناء تفاعل ميلارد وتنتج labeled lysine complex بينما مشتقات الـ DNP لا يحدث لها ذلك.

٣- الطرق الإنزيمية Enzymatic methods

الطرق الإنزيمية لتقدير الليسين المتاح مفيدة خاصة للأغذية الكربوهيدراتية وإنزيم الـ lysine decarboxylase متخصص لدرجة كبيرة لحمض L- lysine وينتج CO_2 , biogenic amine cadaverine , وأى منهما يمكن قياسه باستخدام التحليل الكروماتوجرافي الغازي.

٤- طرق الارتباط مع الصبغة Dye binding - method

قدرة الارتباط للصبغات الـ Oza مثل:

Orange 12 , Acrilane orange G , 1- phenylaso 2- naphthol 6 sulfonic acid.

على مجاميع الأمين القاعدية لليسين، الهستيدين أو الأرجنين يتم ربطها جيدا مع الطرق الأحيائية (على الفئران) وهذه القياسات سريعة ومفيدة خاصة لاختبار التحطيم الحادث لبروتينات البذور الزيتية والحبوب بتأثير الحرارة. والنتائج تكون أقل دقة في حالة اللحوم والأسماك ويمكن أن ترتبط صبغات الـ Oza مع النواتج الأساسية المتكونة في البداية لتفاعل ميلارد، ولذلك فإن هذه الطريقة لا يمكن استخدامها للكشف عن التلف الحراري الحادث لبروتينات اللبن، وفي حالة الألبان المجففة والمنتجات الشبيهة لها يستخدم نوع من الصبغات يعرف باسم: Remazol Brilliant Blue للمساعدة في

الكشف عن النواتج الأولية لتفاعل ميلارد. وتتفاعل الصبغة مع مجاميع الأمين الحرة لليسين وكذلك مجموعة الثيول للسستين.

٢-٩- تقدير الأحماض الأمينية الكبريتية

Assay for Sulfur Containing Amino Acids

تعتبر الأحماض الأمينية الكبريتية مثل الميثيونين، السستين، السستين عادة الأحماض الأمينية المحدد في الأغذية. وحيث إن هذه الأحماض يمكن أن تتأكسد بسرعة إلى صورة غير مستفاد لها أثناء التجفيف، التبييض وبعض المعاملات الأخرى فإنه من المهم تواجده طرق لتقدير الصورة المتاحة منها غذائيا. ويتم قياس السستين / السستين المتاح بتحويل السستين إلى سستين بواسطة dithiothreitol ثم يتفاعل السستين مع 2,5 dithiobis nitrobenzoic acid (DTNB) كمية المشتقات المتكونة.

والميثيونين يمكنه اختزال الـ dimethyl sulfoxide (Me_2SO) إلى dimethyl sulfide (Me_2S) والذي يمكن تقديره كميًا بواسطة جهاز gas chromatography. والنتائج المتحصل عليها من طريقة الـ dimethyl sulfide ترتبط جيدا مع الطرق البيولوجية لتقدير الميثيونين.

الليبيدات Lipids

نُعتبر الليبيدات عن مجموعة من المركبات الكيميائية التي تتكون من وحدات تركيبية حيوية تتميز بأنها غير متجانسة Heterogeneous وغير محبة للماء Hydrophobicity أى لا تذوب فى الماء إلا بصعوبة كبيرة، ولكنها تذوب فى المذيبات العضوية مثل الهكسان، الكلورفورم الإيثير إلخ ولقد استخدمت خاصية عدم الذوبان فى الماء كأساس لتمييز الزيوت والدهون عن الكربوهيدرات أو البروتينات.

وتشمل الليبيدات مجموعة كبيرة من المكونات مثل الجليسيريدات Glycerides - إسترات الشموع Wax esters - الفوسفوليبيدات Phospholipids - الجليكوليبيدات Glycolipids - الليبيدات الكبريتية Sulfolipids - الفيتامينات القابلة للذوبان فى الدهون Fat soluble vitamins الكاروتينات Carotenes - الاستيروولات Sterols.

وبعض الليبيدات ذات نشاط سطحى حيث تحتوى على مجاميع محبة للماء Hydrophilic وأخرى كارهة أو غير محبة Hydrophobic ومن هنا فهى مركبات مزدوجة التركيب.

والليبيدات عبارة عن مشتقات للأحماض الدهنية، ولذا فهى تسمى acyl lipids وفيها توجد الأحماض الدهنية كإسترات esters وفى بعض مجاميع الليبيدات الأخرى توجد الأحماض الدهنية فى صورة أميدات amids كما تؤثر المشتقات الأسيلية acyl derivatives بدرجة كبيرة على خاصية الـ hydrophobicity لليبيدات.

وتؤثر الليبيدات على خواص الجودة الحسية للأغذية Organoleptic quality.

وتختلف نسبة الليبيدات فى الأغذية سواء الحيوانية منها أو النباتية والجدول رقم (٣٧) يوضح محتوى الأغذية من هذه الليبيدات.

جدول رقم (٣٧): محتوى بعض الأغذية من الدهون

<i>Food Item</i>	<i>Percent Fat (wet weight basis)</i>
Cereals, bread, and pasta	
Rice, white, long-grain, regular, raw, enriched	0.7
Sorghum	3.3
Wheat, soft white	2.0
Wheat germ, crude	9.7
Rye bread	3.3
Macaroni, dry, enriched	1.6
Diary products	
Milk, whole, fluid	3.3
Skim milk, fluid	0.2
Cheddar cheese	33.1
Yogurt, plain, whole milk	3.2
Fats and oils	
Lard, shortening, oils	100.0
Butter, with salt	81.1
Margarine, regular, hard, soybean	80.5
Salad dressing	
Italian, commercial, regular	48.3
Mayonnaise, soybean oil, with salt	79.4
Fruits and vegetables	0.1 1.2
Legumes	
Soybeans, mature seeds, raw	19.9
Black beans, mature seed, raw	1.4
Meat, poultry, and fish	
Beef, flank, separable lean and fat	10.7
Chicken, broilers or fryers, breast meat only	1.2
Bacon, pork, cured	57.5
Pork, fresh, loin, whole	12.6
Finfish, halibut, Atlantic and Pacific, raw	2.3
Nuts	
Coconut meat, raw	33.5
Almonds, dried, unblanched	52.2
Walnuts, black, dried	56.6
Egg, whole, raw, fresh	10.0

المصدر: USDA (1997)

وتعتبر الليبيدات ذات أهمية تغذوية وفسولوجية كبيرة فهي مصدر للطاقة ومصدر للأحماض الدهنية الأساسية Essential fatty acids والفيتامينات القابلة للذوبان في الليبيدات وهي فيتامينات A, D, E, K كما أنها ترتبط مع البروتينات مكونة الليبوبروتينات Lipoproteins وهي مكون مهم في الخلية الحية ووسيلة لنقل الليبيدات في الدم.

تقسيم الليبيدات Classification of lipids

توجد عدة طرق لتقسيم الليبيدات هي:

أولاً: على أساس الصورة التي توجد عليها الليبيدات:

١- لبيدات أو دهون مرئية Visible fats وهذه تشمل الزبد Butter - شحم البقر Tallow - المارجرين Margarine - الشورتنتج Shortening - شحم الخنزير Lard - زيوت السلطة Salad oils - زيوت الطبخ Cooking oils.

٢- لبيدات أو دهون غير مرئية Invisible fats وهي توجد كمكونات للأغذية سواء النباتية أو الحيوانية مثل دهن اللين ومنتجاته - اللحوم - البيض - الدجاج - الأسماك - الفواكه - الخضراوات - الحبوب.

ثانياً: على أساس نواتج التحليل المائي

وهي تقسم إلى ثلاثة أقسام رئيسية:

١- لبيدات بسيطة Simple or neutral lipids

وهي عبارة عن استرات الأحماض الدهنية وتشمل الزيوت والدهون fats & oils (استرات الأحماض الدهنية مع الجليسرول) والشموع waxes (استرات الأحماض الدهنية مع كحولات طويلة السلسلة الكربونية).

وتختلف الزيوت oils عن الدهون fats في الصفة الطبيعية والتي ترجع إلى الاختلاف في التركيب الكيماوى من حيث نسبة ونوعية الأحماض الدهنية، فالزيت سائل على درجة حرارة الغرفة نظراً لارتفاع

محتواه من الأحماض الدهنية غير المشبعة unsaturated fatty acids بالنسبة للأحماض الدهنية المشبعة saturated fatty acids والعكس بالنسبة للدهون fats التى تبدو صلبة القوام على درجة حرارة الغرفة نظرا لارتفاع محتواها من الأحماض الدهنية المشبعة.

٢- ليبيدات مركبة Compound lipids

وهى عبارة عن استرات الأحماض الدهنية تحتوى على مجاميع أخرى إضافية وهذه الليبيدات تشمل:

أ - الفوسفوليبيدات Phospholipids: وهى تتركب من جلسرول، أحماض دهنية، حمض فوسفوريك قاعدة أزوتية وهذه الفوسفوليبيدات تشمل المكونات الآتية: فوسفاتيديل كولين phosphatidyl choline والذى يسمى الليثسين lecithin - فوسفاتيديل إيثانول أمين phosphatidyl ethanol amine والفوسفاتيديل سرين phosphatidyl serine وهما يسميان بالكيفالينات cephalins - فوسفاتيديل إينوزيتول phosphatidyl inositol - الاسفنجوميلين sphingomylin - البلازمالوجين Plasmalogen.

ب - الجليكوليبيدات Glycolipids: وهى تتركب أساسا من أحماض دهنية وكربوهيدرات (هكسوزات) وقاعدة نيروجينية ولكنها لاتحتوى على حمض فوسفوريك وهى تسمى أيضا السربروسيدات Cerebrosides.

ج - مركبات ليبيدية أخرى: وهذه تشمل ليبوبروتينات lipoproteins الليبيدات الكبريتية sulfolipids - الأمينوليبيدات aminolipids.

٣- الليبيدات المشتقة Derived lipids

وهذه تشمل الأحماض الدهنية fatty acids - الجليسرول Glycerol، الاستيرولات sterols - الكحولات alcohols - حمض فوسفوريك phosphoric acid - قواعد أزوتية nitrogen compounds - كربوهيدرات carbohydrates، وهذه المشتقات هى نواتج تحليل المكونات الليبيدات السابق ذكرها.

ثالثا: على أساس درجة القطبية

تقسم الليبيدات إلى قسمين كبيرين وهما الليبيدات المتعادلة neutral lipids والليبيدات القطبية polar lipids ويرجع الاختلاف بينهما إلى الخواص الطبيعية والتي تتمثل في الذوبان فالأول تذوب في المذيبات غير القطبية كما أنها لا تحتوى على أى من المجموعات التي تظهر الخواص القطبية polarity فى حين تحتوى الليبيدات القطبية على مجاميع تظهر الخواص القطبية مثل الجليسر وفوسفوليبيدات - الاسفنجوفوسفوليبيدات - الجليسرولجليكوليبيدات - الاسفنجولجليكوليبيدات.

رابعا: على أساس نوع الرابطة التي يتصل بها الحمض الدهنى

فالأحماض الدهنية قد توجد على هيئة استرات وبالتالي فإن الرابطة المتكونة تكون رابطة استيرية وهذه تشمل الجليسريدات - الشموع - جليكوليبيدات - الفوسفوليبيدات (الأحماض الفوسفاتيدية، فوسفاتيديل الجليسرول، استرات حمض الفوسفاتيديك، اينوزيتول الفوسفاتيديك). وقد ترتبط الأحماض الدهنية على صورة رابطة أميد amids وهذه تشمل السربوسيدات، السفنجوميلين.

Lipid classification تقسيم الليبيدات

I. Simple lipids (not saponifiable)	
Free fatty acids, isoprenoid lipids (steroids, carotenoids, mono-terpenes), tocopherols	
II Acylipids (saponifiable)	Constituents
Mono-, di-, triacylglycerols	Fatty acid, glycerol
Phospholipids (phosphatides)	Fatty acid, glycerol or sphingosine, phosphoric acid, organic base
Glycolipids	Fatty acid, glycerol or sphingosine, mono-, di- or oligosaccharide
Diol lipids	Fatty acid, ethane, propane, or butane diol
Waxes	Fatty acid, fatty alcohol
Sterol esters	Fatty acid, sterol
<hr/>	
Neutral lipids	Polar (amphiphilic) lipids
Fatty acids ($> C_{12}$)	Glycerophospholipid
Mono-, di-, triacylglycerols	Glyceroglycolipid
Sterols, sterol esters	Sphingophospholipid
Carotenoids	Sphingoglycolipid
Waxes	
Tocopherols	

الأحماض الدهنية: Fatty acids

وهى أحماض عضوية ذات سلاسل كربونية مستقيمة اليفائية aliphatic fatty acids أو متفرعة branched أو حلقة Alicyclic، وتقسم الأحماض الدهنية تبعاً لعدة أسس:

أ - على أساس درجة التشبع تنقسم إلى أحماض دهنية مشبعة saturated fatty acids وأحماض دهنية غير مشبعة unsaturated fatty acids

ب - على أساس درجة القطبية تنقسم إلى أحماض دهنية غير قطبية nonpolar side chain وهذه تشمل الأحماض المشبعة وغير المشبعة والقسم الثانى أحماض دهنية ذات سلسلة قطبية polar chain وهذه تشمل الأحماض الهيدروكسيلية Hydroxyl acids والأحماض الكيتونية Keto acids.

ج - على أساس طول السلسلة الكربونية تنقسم إلى أحماض دهنية قصيرة السلسلة short chain acids وأحماض دهنية طويلة السلسلة long chain acids.

د - على أساس عدد الذرات الكربونية تنقسم إلى أحماض زوجية عدد الذرات even numbered وأحماض فردية عدد الذرات Odd numbered.

هـ - على أساس شكل السلسلة الكربونية فتقسم إلى أحماض دهنية اليفائية وأحماض دهنية متفرعة والتي تشمل الأحماض المتفرعة ذات الشوكة الطرفية تسمى iso وهى غالباً زوجية عدد ذرات الكربون أو التى تسمى anteiso وهى غالباً فردية عدد ذرات الكربون كذلك توجد الأحماض الدهنية الحلقية، وهنا يكون التركيب الحلقى إما تكون الحلقة ثلاثية مشبعة cyclopropyl أو غير مشبعة cyclopropenyl أو حلقة خماسية غير مشبعة.

و - على أساس ترتيب الروابط الزوجية وذلك فى الأحماض غير المشبعة فتقسم إلى أحماض دهنية عديدة عدم التشبع غير المتبادلة

unconjugated وهذه الأحماض تحتوى على نظام الروابط الزوجية التى تفصل بينها مجموعة ميثيلين - CH₂ - كما أن هناك أحماض دهنية عديدة عدم التشبع المتبادلة conjugated.

ويمكن تسمية الأحماض الدهنية تبعا لطريقة جنيفا Geneva convention حيث يشتق اسم الحامض من الهيدروكربون المشبع أو غير المشبع القابل مع استبدال المقطع النهائى e فى اسم الهيدروكربون بالمقطع oic للحمض المشبع، فمثلا هيدروكربون أوكتان octane فإن الحمض المقابل له هو octanoic حمض أوكتانويك بينما فى الحمض الغير مشبع فإن المقطع e فى الهيدروكربون يستبدل بالمقطع enoic وبالتالي يكون اسم الحمض غير المشبع هو octanenoic، ويبدأ ترقيم السلسلة الكربونية فى الحمض من جهة مجموعة الكربوكسيل كما تسمى ذرة الكربون الأولى المجاورة لمجموعة الكربوكسيل بالذرة ألفا α والذرة الثانية بالذرة بيتا β، وهناك طريقة مختصرة مبسطة لكتابة الحمض الدهنى فيكتب الرمز C وعلى مستوى منخفض مجاور للرمز يكتب عدنان بينهما نقطتان رأسيان، حيث يدل العدد الأول على عدد ذرات الكربون ويدل العدد الثانى على عدد الروابط الزوجية غير المشبعة، كما تكتب أرقام بين قوسين بجوار العدد الدال على الروابط الزوجية، وهذه الأرقام تدل على موضع هذه الروابط أو يستخدم الرمز Δ موضوعا فوقه الأرقام الدالة على موضع الروابط.

ويمكن توضيح التسمية المختصرة للأحماض الدهنية فيما يلى:

حمض الاستياريك C_{18:0} stearic

ومعناه أن الحمض يحتوى على ١٨ ذرة كربون ولا توجد روابط زوجية أى أن الحمض مشبع.

C_{18:2} (9, 12)

or

حمض لينولييك linoleic

C_{18:2} Δ^{9,12}

ومعناه أن الحمض يحتوى على ١٨ ذرة كربون وبه رابطتان زوجيتان عند ذرتى كربون ٩، ١٢ وهى حمض غير مشبع.

كما يمكن تحديد الرابطة الزوجية من جهة مجموعة الميثيل الطرفية للسلسلة الكربونية، وذلك بترقيم السلسلة الكربونية من جهة مجموعة الميثيل وتحديد الرابطة الزوجية بالمقطع ω اوميغا، وعلى ذلك فإن الأحماض الدهنية غير المشبعة تقسم إلى مجاميع تبعا لموضع الرابطة الزوجية بهذه الطريقة فهناك مجموعة الأحماض الدهنية ω_3 وتسمى مجموعة اللينولينيك linolenic group وكذلك مجموعة الأحماض ω_6 وتسمى مجموعة حمض اللينوليك linoleic group ومجموعة الأحماض ω_9 وتسمى مجموعة حمض الأوليك oleic group.

وجدى بالذكر فإن حمض الأيروسيك $C_{20:1}$ erucic acid والذي يوجد فى المستردة mustard ينتمى إلى مجموعة أحماض ω_9 ، بينما الحمض الدهنى أراكيدونيك $C_{20:4}$ arachidonic والذي يوجد فى اللحم والكبد ودهن الخنزير وليبيدات بيض الدجاج فهو ينتمى إلى مجموعة حمض ω_6 ، فى حين أن الأحماض الدهنية ذات السلسلة الكربونية $C_{20}-C_{22}$ والتي تحتوى على 5-6 روابط زوجية والتي تسمى الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع polyunsaturated acids والتي توجد فى ليبيدات الأسماك فهى تنتمى إلى مجموعة ω_3 ، والأحماض الدهنية ذات السلسلة الكربونية C_4-C_{10} وهى الأحماض القصيرة السلسلة فإنها تذوب فى الماء بينما الأحماض ذات السلسلة الكربونية أكثر من C_{12} فهى غير قابلة للذوبان فى الماء بل تذوب فى المذيبات العضوية.

والأحماض الدهنية قصيرة السلسلة الكربونية (أقل من C_{14}) توجد فى جلسريدات ليبيدات الألبان وزيت جوز الهند وزيت النخيل كما أن هذه الأحماض توجد فى صورة حرة أو فى صورة استرات وتكون مركبات الرائحة المميزة للمنتج.

الأحماض الدهنية غير المشبعة تقسم بدورها تبعا لعدد الروابط الزوجية فالأحماض الدهنية التى تحتوى على رابطة زوجية واحدة تسمى الأحماض الدهنية الأحادية عدم التشبع monounsaturated fatty acids، بينما الأحماض الدهنية التى تحتوى على رابطتين زوجيتين تسمى الأحماض

الدهنية ثنائية الرابطة dienoic unsaturated fatty acids، وهناك الأحماض الدهنية ثلاثية الرابطة Trienoic unsaturated fatty acids، والأحماض التي تحتوى على عدد روابط أكثر من ذلك تسمى الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع polyenoic unsaturated fatty acids وهذه الأخيرة تقسم إلى أحماض عديدة عدم التشبع غير متبادلة الرابطة الزوجية وأحماض دهنية عديدة عدم التشبع متبادلة الرابطة polyenoic unsaturated conjugated or non-conjugated acids.

وتستخدم بعض الرموز التي تعبر عن نوعية الروابط غير المشبعة حيث يستخدم الرمز (a) للتعبير عن وجود مجاميع أستيلينية Acetylenic group، والرمز (c) للتعبير عن وجود مجاميع سيس للروابط الزوجية cis والرمز (t) للتعبير عن الوضع ترانس فى الروابط الزوجية trans، والرمز (e) للتعبير عن وجود مجاميع إيثيلينية Ethylenic group، والرمز (b r) للتعبير عن وجود تفرع فى السلسلة الكربونية Branching، والرمز (ω) أوميغا للتعبير عن موضع الرابطة الزوجية من جهة مجموعة الميثيل الطرفية فى السلسلة الكربونية والرمز (Δ) دلتا للتعبير عن موضع الرابطة الزوجية من جهة مجموعة الكربوكسيل فى السلسلة الكربونية.

جدول (٣٨): تركيب الأحماض الدهنية الرئيسية

Abbreviated designation	Structure*	Common Name	Proportion (%)**
14:0	CCCCCCCCCOOH	Myristic acid	2
16:0	CCCCCCCCCCCCCOOH	Palmitic acid	11
18:0	$\text{CCCCCCCCCCCCCCCCCOOH}$	Stearic acid	4
18:1 (9)	CCCC=CCCCCOOH	Oleic acid	34
18:2 (9,12)	CCCC=CC=CCCCCOOH	Linoleic acid	34
18:3 (9,12,15)	$\text{CCCC=CC=CC=CCCCCOOH}$	Linolenic acid	5

* Numbering of carbon atoms starts with carboxyl group-C as number 1.

** A percentage estimate based on world production of edible oils.

جدول رقم (٣٩): تركيب الأحماض الدهنية المشبعة

Abbreviated designation	Structure	Systematic Name	Common name	Melting point (°C)
A. Even numbered straight chain fatty acids				
4:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Butanoic acid	Butyric acid	- 7.9
6:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Hexanoic acid	Caproic acid	- 3.9
8:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	Octanoic acid	Caprylic acid	16.3
10:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	Decanoic acid	Capric acid	31.3
12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Dodecanoic acid	Lauric acid	44.0
14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Tetradecanoic acid	Myristic acid	54.4
16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Hexadecanoic acid	Palmitic acid	62.9
18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Octadecanoic acid	Stearic acid	69.6
20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	Eicosanoic acid	Arachidic acid	75.4
22:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	Docosanoic acid	Behenic acid	80.0
24:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	Tetracosanoic acid	Lignoceric acid	84.2
26:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$	Hexacosanoic acid	Cerotic acid	87.7
B. Odd numbered straight chain fatty acids				
5:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Pentanoic acid	Valeric acid	-34.5
7:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Heptanoic acid	Enanthic acid	7.5
9:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	Nonanoic acid	Pelargonic acid	12.4
15:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$	Pentadecanoic acid	Pelargonic acid	52.1
17:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{COOH}$	Heptadecanoic acid	Margaric acid	61.3
C. Branched chain fatty acids				
	$\text{WWWWW}^{\text{COOH}}$	2,6,10,14-Tetramethyl-pentadecanoic acid	Pristanic acid	
	$\text{WWWWW}^{\text{COOH}}$	3,7,11,15-Tetramethyl-hexadecanoic acid	Phytanic acid	

جدول رقم (٤٠): تركيب الأحماض الدهنية غير المشبعة

Abbreviated designation	Structure	Common name	Melting point (°C)
A. Even numbered straight chain fatty acids			
	$\omega 9$ -Family		
18:1(9)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	Oleic acid	13.4
22:1(13)	$-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	Erucic acid	34.7
24:1(15)	$-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$	Nervonic acid	42.5
	$\omega 6$ -Family		
18:2(9,12)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	Linoleic acid	- 5.0
18:3(6,9,12)	$-(\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	γ -Linolenic acid	
20:4(5,8,11,14)	$-(\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2)_4-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	Arachidonic acid	-49.5
	$\omega 3$ -Family		
18:3(9,12,15)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	α -Linolenic acid	-11.0
20:0(5,8,11,14,17)	$-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_5-(\text{CH}_2)_2-\text{COH}$	EPA	
22:6(4,7,10,13,16,19)	$-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2-\text{COOH}$	DHA	
	$\Delta 9$ -Family		
18:1(9)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	Oleic acid	13.4
16:1(9)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-$	Palmitoleic acid	. 5
14:1(9)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-$	Myristoleic acid	
B. Fatty acids with nonconjugated trans-double bonds			
18:1(tr9)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}^{\text{tr}}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Elaidic acid	46
18:2(tr9, tr12)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}^{\text{tr}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}^{\text{tr}}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Linolelaidic acid	28
C. Fatty acids with conjugated double bonds			
18:3 (9, tr11, tr1)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}^{\text{tr}}-\text{CH}-\text{CH}^{\text{tr}}=\text{CH}-\text{CH}^{\text{tr}}-\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	α -Eleostearic acid	48
18:3 (tr9, tr11, tr13)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}^{\text{tr}}-\text{CH}-\text{CH}^{\text{tr}}=\text{CH}-\text{CH}^{\text{tr}}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	β -Eleostearic acid	71.5
18:4 (9,11,13,15)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH})_4-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Parinaric acid	85

جدول رقم (٤١): خواص التذوق للأحماض الدهنية غير المشبعة

Compound	Threshold (mmol/l)	Quality
Oleic acid	9-12	Bitter, burning, pungent
Elaidic acid	22	Slightly burning
Linoleic acid	4-6	Bitter, burning, pungent
Linolelaidic acid	11-15	Bitter, burning, scratchy
γ -Linolenic acid	3-6	Bitter, burning, pungent
α -Linolenic acid	0.6-1.2	Bitter, burning, pungent, like fresh walnut
Arachidonic acid	6-8	Bitter, repugnant off-taste

المصدر: Belitz and Grosch (1999)

جدول (٤٢): تركيب الأحماض الدهنية في بعض الزيوت والدهون والليبيدات الحيوانية

Fatty acids	Plant fats and oils													Animal fats										
	Oils													Fats					Body fat					Whole oil
	Olive	Peanut	Soya	Rape		Lucerne	Palm	Copra	Cocoa	milk butter	Beef	Pork	Man											
				Classific	New																			
1. Saturated																								
C ₄ to C ₁₀ ^a	-	-	-	-	-	-	8	15	-	9	-	-	-	-	-	-	-	-						
C ₁₂ lauric	-	-	-	-	-	-	50	46	-	3	-	12	-	3	-	-	-	-						
C ₁₄ myristic	1	-	-	-	-	2	15	18	-	10	-	14	3	5	-	15	-	-						
C ₁₆ palmitic	10	8	9	3.5	5	22	8	9	24	30	13	6	24	8	1	1	-	-						
C ₁₈ stearic	2	4	3	1.5	2	1	2	3	34	10	65	10	8	1	1	-	-	-						
Others	1	6	-	-	-	2	-	-	2	2	1	2	-	-	-	-	-	-						
(Total saturated)	(14)	(18)	(12)	(5)	(7)	(27)	(83)	(91)	(60)	(64)	(79)	(44)	(35)	(22)										
2. Unsaturated																								
C _{18:1} Δ9 palmitoleic	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	5	15	-	-	-						
C _{18:1} Δ9 oleic	75	57	33	25	55	5	15	8	38	30	20	43	47	36	-	-	-	-						
C _{18:2} Δ9, 12 linoleic	8	25	48	19	20	20	1	1	-	2	-	10	10	-	-	-	-	-						
C _{18:3} Δ9, 12, 15 Linolenic	-	-	6.5	3	8	48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-						
C _{20:4} Δ9, 8, 11, 14 Arachidonic	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14	-	-	-						
Others	3	-	-	b	10	-	-	-	2	2	1	3	3	13 ^c	-	-	-	-						
(Total unsaturated)	(86)	(82)	(88)	(95)	(93)	(73)	(16)	(9)	(40)	(36)	(21)	(56)	(65)	(78)										

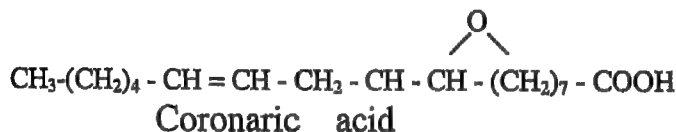
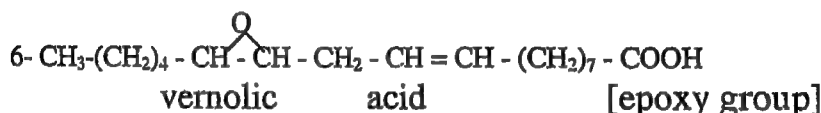
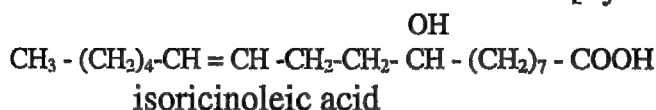
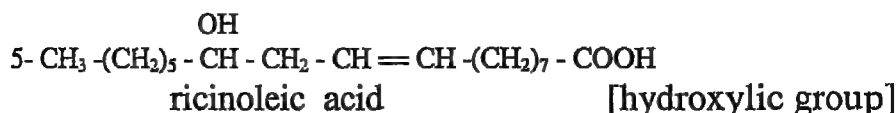
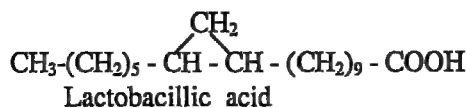
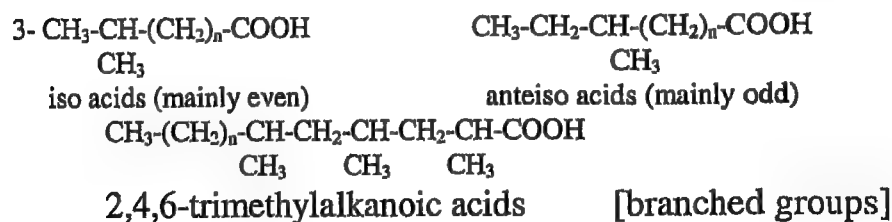
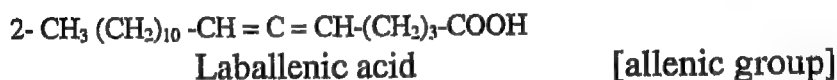
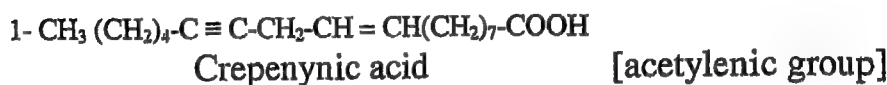
a : Butyric acids: C₄-butyric, C₆-caproic, C₈-caprylic, C₁₀-capric.

b : Erucic acid, C_{22:1} Δ13.

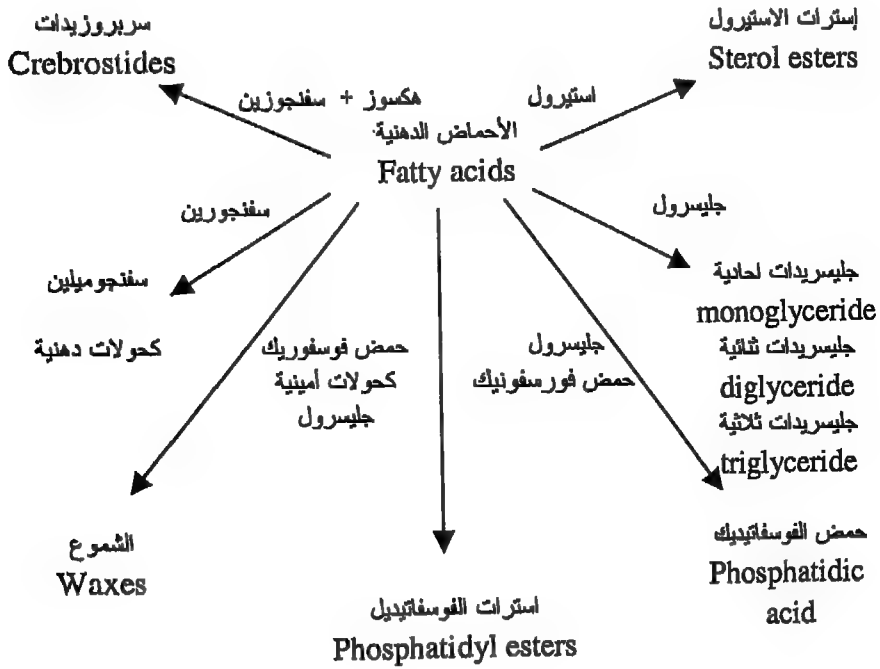
c : Of which 8% is clupanodonic acid C_{22:5}.

المصدر : ALAIS and LINDEN (1991):

وفسيما يلى أمثلة لبعض الأحماض الدهنية التى تتواجد فى الزيوت والدهون وتحتوى على مجاميع وظيفية مختلفة Functional group مثل:



وتعتبر الأحماض الدهنية هي الوحدة البنائية في معظم مكونات الزيوت والدهون مثل الجليسيريدات الأحادية monoglyceride والجليسيريدات الثنائية Diglyceride والجليسيريدات الثلاثية Triglyceride وأسترات الاستيرول Sterol esters وأسترات الفوسفاتيديل Phosphatidyl esters والسفنجوميلين sphingomylin والسفنجوزيدات Cerebrosides والشموع waxes، ويوضح الشكل التالي العلاقة بين الأحماض الدهنية ومكونات الليبيدات المختلفة:



بعض الخواص الطبيعية والكيميائية للأحماض الدهنية Physical and Chemical Properties of Fatty Acids

(١) نقطة الانصهار Melting point

نقطة الانصهار صفة مهمة سواء للأحماض الدهنية أو الجليسيريدات ويجب أن يراعى ما يلي:

أ - تزداد نقطة الانصهار في الأحماض الدهنية المشبعة بزيادة طول السلسلة وترجع هذه الخاصية إلى الخواص الطبيعية للمركبات الطويلة السلسلة في حالتها الصلبة والتي ترتبط بترتيب الجزيئات، وتكون الزيادة بمعدل ٦,٥، ٩,٥ م لكل إضافة بذرتين كربون في السلسلة وعلى سبيل المثال فإن نقطة الانصهار لحمض اللوريك (C₁₂) Lauric تكون ٤٤,٣ م وفي حمض الميرستيك myristic (C₁₄) تكون ٥٣,٩ م وفي حمض البالميتيك palmetic (C₁₆) تكون ٦٣,١ م وفي حمض الاستياريك stearic (C₁₈) تكون ٦٩,٦ م وفي حمض الأراكيدونيك arachidonic (C₂₀) تكون نقطة الانصهار ٧٦,٥ م.

ب - في الأحماض الدهنية غير المشبعة وفي حالة تساوى عدد ذرات الكربون في السلسلة الكربونية فإن نقطة الانصهار تنخفض مع زيادة عدد الروابط الزوجية في السلسلة، ويزداد الانخفاض في حالة الأحماض الدهنية من النوع cis بدرجة أكبر من الأحماض الدهنية من نوع trans وعلى سبيل المثال في مجموعة الأحماض الدهنية C₁₈ فلإن نقطة الانصهار للحمض الدهنى الاستياريك C_{18:0} تكون ٦٩,٦ م بينما في حالة حمض الفاسينيك ترانس Vaccenic trans C_{18:1t} تكون ٤ م وبالنسبة للحمض الدهنى أولييك سيس oleic cis C_{18:1cis} تكون ١٣,٤ م واللينولتيك سيس C_{18:2cis} Linoleic cis تكون -٥ م وبالنسبة للحمض الدهنى اللينولينيك سيس C_{18:3c} linolenic cis تكون -١١ م جدول (٤٣).

ج — تؤثر عملية الاستبدال للمجاميع على السلسلة الكربونية على نقطة الانصهار وذلك تبعا لطبيعة الاستبدال وموضعه على السلسلة، فتتصهر الاسترات المثيلية عند درجة حرارة أقل من الأحماض العادية التي لها نفس الوزن الجزيئي، وتكون درجة الانصهار أقل ما يمكن عندما يكون الاستبدال الميثيلى قريبا جدا من منتصف السلسلة كما تنخفض درجة الانصهار فى الأحماض anteiso عن الأحماض العادية أو الأحماض iso بينما تزداد درجة الانصهار بإدخال مجاميع أيدروكسيد أو كيتونية لوجود قوى قطبية تعمل على التصاق السلاسل.

د - تعتمد درجة الانصهار فى الأحماض الدهنية غير المشبعة على طبيعة المجموعة غير المشبعة وعددها، وكذلك التركيب الفراغى والموضع النسبى، وعلى ذلك تتصهر مجموعة الأحماض التى لها نفس طول السلسلة طبقا للترتيب التالى:



V

الأحماض الاوليفينية
Olefinic cis سيس

V



هـ — فى حالة متشابهات الأحماض الدهنية ذات الرابطة الزوجية الواحدة فإن نقطة الانصهار تقل كلما تحركت الرابطة الزوجية من أحد طرفى السلسلة إلى المنتصف، وبالتالي فإنه فى حالة عملية الهدرجة للزيوت لتحويلها إلى دهون نصف صلبة والتي ينتج عنها تحويل بعض المشابهات cis إلى trans وتحرك الروابط الزوجية فى النظام غير المشبع الغير متبادل إلى النظام المتبادل يكون ذلك مصحوبا بارتفاع فى درجة الانصهار.

جدول رقم (٤٣): تأثير تركيب الأحماض الدهنية على نقطة الانصهار

Fatty acid		Melting point (°C)
18:0	Stearic acid	69.6
18:1 (tr9)	Elaidic acid	46
18:1 (2)	cis-2-Octadecenoic acid	51
18:1 (9)	Oleic acid	13.4
18:2 (9, 12)	Linoleic acid	-5
18:2 (tr9, tr12)	Linolelaidic acid	28
18:3 (9, 12, 15)	α -Linolenic acid	-11
20:0	Arachidic acid	75.4
20:4 (5, 8, 11, 14)	Arachidonic acid	-49.5

المصدر: Belitz and Grosch (1999)

(٢) الذوبان Solubility

تذوب الأحماض الدهنية المحتوية على سلسلة أكثر من ٦ ذرات كربون بقلّة في الماء، ولكن نظرا لوجود مجموعة الكربوكسيل المحبة للماء فإن هذه الأحماض تذوب بدرجة أكبر من مثيلاتها الهيدروكربونات، وتقل درجة الذوبان بزيادة طول السلسلة وعندما تنتشر الدهون القطبية فقط في الماء فإنها تميل إلى توجيه نفسها بحيث ترتبط المجاميع القطبية مع الماء، ويمكن الإشارة إلى أن درجة الذوبان في المذيبات العضوية تقل أيضا بزيادة طول السلسلة وتظهر الأحماض الدهنية ذات العدد الفردى والزوجى من ذرات الكربون بما يسمى بظاهرة التعاقب Alternation أى تقل درجة الذوبان باستمرار مع زيادة طول السلسلة.

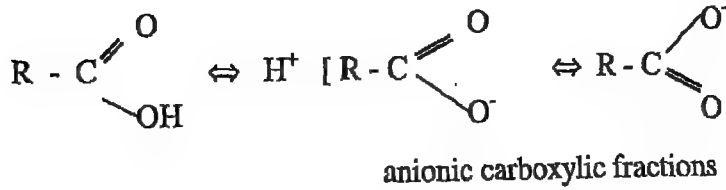
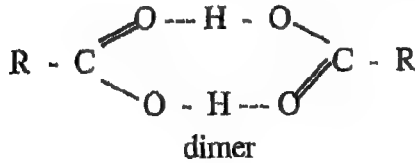
ومن جهة أخرى تختلف درجة الذوبان باختلاف نوع المذيب العضوى ويستخدم الاختلاف في الذوبان عند درجات حرارة مختلفة للأحماض الدهنية المشبعة وغير المشبعة كأساس فى عملية البلورة عند درجة الحرارة المنخفضة، كما تزداد درجة القابلية للذوبان فى المذيبات العضوية بزيادة درجة عدم التشبع، وفى الوضع cis.

(٣) امتصاص الأشعة البنفسجية UV-absorption

تمتص الأحماض الدهنية غير المشبعة في الوضع cis الأشعة فوق البنفسجية عند طول موجي ١٩٠ نانوميترًا وتمتص الأحماض الدهنية غير المشبعة المتبادلة الأشعة على أطوال موجية مختلفة اعتمادًا على عدد ووضع الروابط الزوجية.

(٤) خواص مجموعة الكربوكسيل Carboxyl group

تميل الأحماض الكربوكسيلية لتكوين جزئيات ثنائية dimer الناشئة عن الارتباط بالروابط الهيدروجينية hydrogen bonds، وتبلغ طاقة الاتحاد في هذا التفاعل ٣٨ كيلوجول / مول كما أن الخاصية الحامضية تعتمد على تحرر البروتون وتكوين الشقوق الكربوكسيلية الأنيونية.



(٥) التركيب القطبي Polar structure

يكون التركيب قطبيا في حالة وجود مجموعة الكربوكسيل بينما تكون السلسلة الكربونية غير محبة للماء hydrophobic ويجب الملاحظة أن الطبيعة أو الصفة الكارهة للماء تزداد مع زيادة طول السلسلة، كما أن مجموعة الكربوكسيل يقل تحللها أو تفككها مع زيادة طول السلسلة الكربونية أيضا.

والأحماض الدهنية قصيرة السلسلة مثل البيوتريك C₄ butyric وحتى الأحماض الدهنية ذات سلسلة كربونية C₁₄ تسمى بالأحماض الطيارة

Volatile acids وبينما تذوب الأحماض C_6-C_4 فقط في الماء فإن الأحماض الأخرى تكون غير قابلة للذوبان في الماء أى تظهر فيها خاصية hydrophobic ويتميز دهن اللين وليبيدات نوى النخيل palm kernel ولب جوز الهند copra بارتفاع محتواها من الأحماض القصيرة السلسلة وتتراوح نقطة الانصهار لها بين ٢٥-٣٥ م .

(٦) ميثلة مجموعة الكربوكسيل Methylation of carboxyl

بإجراء عملية الميثلة لمجموعة الكربوكسيل في الأحماض الدهنية تختفى الخواص القطبية depolarized ويكون استرات الأحماض الدهنية والتي تكون على حالة متطايرة volatile state وبالتالي يسهل عملية فصل هذه الأحماض بواسطة جهاز التحليل الكربوماتوجرافى الغازى gas liquid chromatography أو طرق التقطير الجزئى fractional distillation.

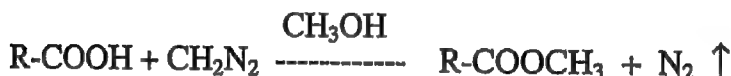
وتوجد عدة طرق لإجراء عملية الميثلة مثل:

١- طريقة الصوديوم ميثوكسيد Sodium methoxide

٢- طريقة البورون ترائى فلوريد Boron triflouride

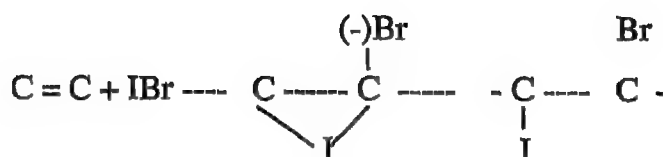
٣- طريقة الدايازوميثان Diazomethane

وتعتبر طريقة الدايازوميثان من أسرع الطرق لإجراء عملية الميثلة ويتكون الدايازوميثان بالتحليل القاعدى لمركب N-nitroso-N-methyl-p-toluene sulfonamide ويتفاعل الغاز الناتج CH_2N_2 مع الأحماض الدهنية الذائبة فى مخلوط الإيثير والميثانول ٩ : ١ حسب المعادلة التالية:



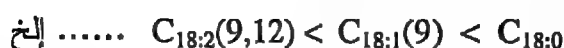
(٧) تفاعل اليود Iodine reaction

يتفاعل اليود بالإضافة مع الرابطة الزوجية وبالتالي يمكن بذلك تقدير عدد الروابط الزوجية فى الزيت أو الدهن، وتعتبر طريقة wijs أكثر الطرق استخداما فى هذا المجال وجوهر كشافها هو محلول اليود أحادى Iodine monochloride فى حمض الخليك الذى يتفاعل كيميا مع المجاميع الأوليفينية



(٨) التفاعل مع أيونات الفضة Reactions with Ag⁺ ions

يمكن فصل الأحماض الدهنية غير المشبعة واستراتها كذلك الألدهيدات غير المشبعة الناتجة عن عملية الأكسدة للأحماض الدهنية أو الليبيدات. ويعتمد الفصل على عدد وشكل ووضع الروابط الزوجية كما يتكون معقد من أيونات الفضة مع الرابطة الزوجية، ويزداد ثبات المعقد المتكون مع زيادة عدد الروابط الزوجية بما يعنى أن الحمض الدهنى ذا الرابطتين الزوجيتين cis لا يتحرك على طبقة الـ Thin layer للتليل الكروماتوجرافى بنفس الدرجة لتحرك الحمض الدهنى ذى الرابطة الزوجية الواحدة، وعلى ذلك فإن قيمة R_f تكون فى الاتجاه المتناقص التالي:



وتكون الروابط الزوجية معقداً مع أيون الفضة وبدرجة أكبر فى حالة cis عن حالة الأحماض ذات الروابط على صورة Trans، كما يكون المعقد أكثر ثباتاً عندما تكون الرابطة الزوجية قريبة من نهاية السلسلة الكربونية، وبالتالي فإن هذه الطريقة تستخدم فى فصل الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع المتبادل عن تلك عديدة عدم التشبع غير المتبادلة.

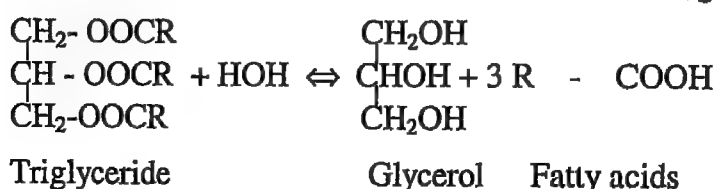
(٩) الهدرجة Hydrogenation

يتفاعل الهيدروجين مع الرابطة الزوجية تفاعل إضافة فى وجود عامل مساعد catalys مثل النيكل، وتحدث هدرجة اختيارية للروابط الزوجية وتتكون المشابهات، ويحدث هجرة للروابط الزوجية وتتحول صورة الأحماض من غير المتبادلة unconjugate إلى المتبادل conjugate ويمكن التحكم فى عملية الهدرجة لإنتاج منتجات مختلفة فى نقطة الانصهار والقوام وتصلح لمجالات مختلفة فى التصنيع الغذائى.

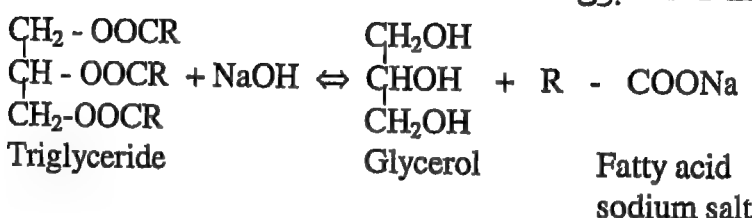
(١٠) تفاعلات التحليل المائي Hydrolysis reactions

توجد الأحماض الدهنية أساسا على هيئة إسترات الجليسرول Glycerol esters وأيضا إسترات جليسروفوسفوريك Glycerophosphoric esters وبالتالي يعتبر التحليل المائي خطوة مهمة لتحضير الأحماض الدهنية وإملاحها ويتم ذلك بالقلوى أو الماء المحتوى على أحماض كعوامل مساعدة أو بواسطة التحليل الإنزيمى Enzymatic hydrolysis.

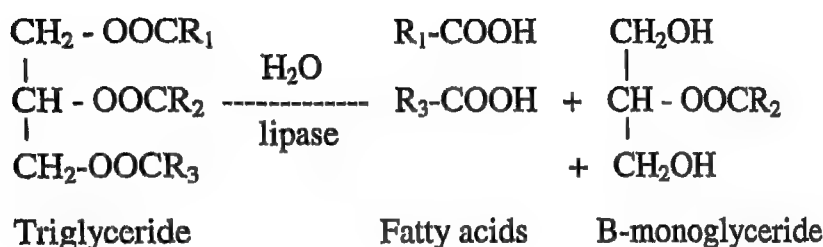
وفى حالة التحليل المائى الحامضى Acid hydrolysis يعمل أيون الأيدروجين كعامل مساعد على التحليل وينتج الأحماض الدهنية والجليسرول.



بينما فى حالة التحليل المائى القاعدى Akali hydrolysis حيث يستعمل محلول أيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم كعامل مساعد، ويحدث كسر وتحليل للرابطة الاستيريه فتتفرد الأحماض الدهنية. التى تتفاعل مع أيدروكسيد الصوديوم يتكون املاح الصوديوم للأحماض الدهنية وبالتالي يكون التحليل المائى للزيت أو الدهن تحليلا كاملا، ويستفاد من هذا التفاعل فى صناعة الصابون.

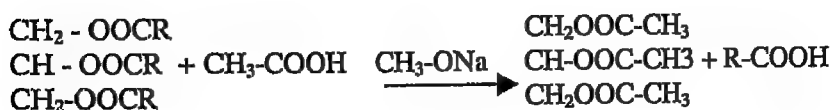


وفى حالة التحليل المائى الإنزيمى فهذا يحدث فى العمليات الحيوية بواسطة إنزيم الليبيز lipase ويسمى التحليل الليبىدى lipolysis وينتج عن ذلك أحماض دهنية وجليسرول.



ويحدث تحليل الجليسيريدات بواسطة الأحماض العضوية نتيجة تبادل مزدوج لمجموعات الأسيل فتتكون استرات الجليسرول مع الحمض العضوي ويتم هذا التفاعل في وجود صوديوم ميثوكسيد أو صوديوم أيثوكسيد كعوامل مساعدة للتفاعل مع التسخين، ويسمى هذا التحليل بالتحليل الحامضي

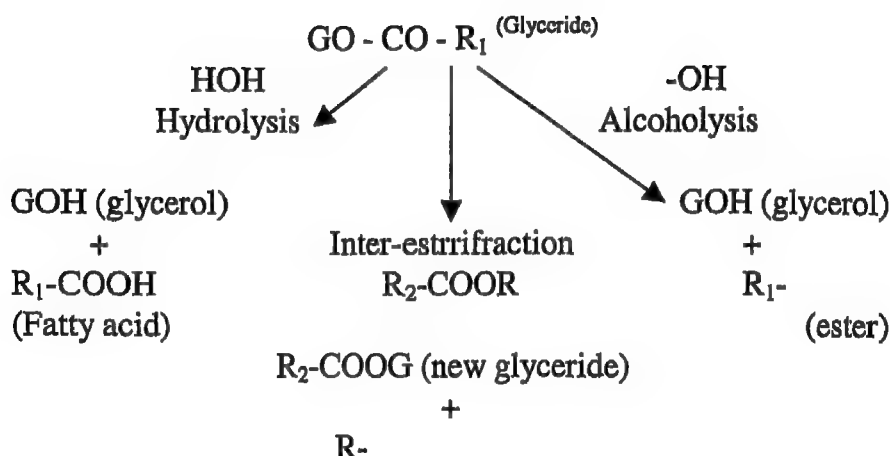
Acidolysis



وقد يحدث تحويل للإسترات الجليسيريدية إلى إستر آخر بالتفاعل مع الكحول في وجود عامل مساعد مناسب Alcoholysis وبالتالي يستفاد من هذا التفاعل في تغيير خواص الليبيدات الطبيعية بتغيير التركيب الكيميائي بالنسبة لنوعية الأحماض الدهنية في الإسترات. ويسمى هذا التفاعل بـ

.Interesterification

وفي تفاعل التحليل الكحولي Alcoholysis يحول التفاعل بين الجليسيريد مع كحول الميثانول ويسمى التفاعل Methanolysis لتكوين إسترات الميثيل methyl esters أو مع الجليسرول Glycerolysis لتكوين جليسيريدات جزئية Partial glycerides وهذا التفاعل الأخير يستخدم في تصنيع الجليسيريدات الثنائية أو الأحادية وفي صناعة المنظفات الصناعية.



حيث G = الجليسرول، R_1 ، R_2 = مجموعة اسيل، R = مجموعة الكيل
تفاعلات الرابطة الإستيرية

(١١) الأكسدة Oxidation

تتأكسد الأحماض الدهنية غير المشبعة وإستراتها بواسطة المواد الكيميائية المؤكسدة مثل حمض النيتريك وحمض الكروميك وبرمنجنات البوتاسيوم وفوق أكسيد الهيدروجين والأوزون وفوق الأحماض مثل حمض فوق الفورميك وفوق الخليك، كما تتفاعل الأحماض الدهنية غير المشبعة وإستراتها مع الأكسوجين في وجود الماء أو مع فوق أكسيد الهيدروجين أو برمنجنات البوتاسيوم وتتكون أحماض هيدروكسيلية، وتحت ظروف الأكسدة الشديدة يحدث تكسير للرابطة الزوجية وتتكون أحماض عضوية ويستفاد من ذلك في دراسة موضع الرابطة في الحمض الدهني، كما تتم عملية الأكسدة الهوائية بواسطة الأكسوجين الجوي في وجود الضوء كعامل مساعد، وتؤدي الحرارة وارتفاعها إلى زيادة معدل تفاعل الأكسدة وتسمى الأكسدة الهوائية بالأكسدة الذاتية Autoxidation ولها أهمية في ظهور التزنخ rancidity والروائح غير المقبولة للدهون والزيوت الغذائية، كذلك تكون بوليمرات الزيوت عالية عدم التشبع المسماة بالزيوت الجافة drying oils.

وفى الأكسدة الذاتية يتكون الهيدروبيروكسيد Hydroperoxides لمجموعة الميثيلين المجاورة للمركز غير المشبع عن طريق سلسلة من التفاعلات، وتتلخص ميكانيكية عملية الأكسدة فى ثلاث خطوات:

(١) خطة البداية Initiation وهى مرحلة تكوين الشقوق الحرة R° ، ROO° .

(٢) مرحلة الاستمرار propagation حيث تمتص الشقوق الحرة وتتكون الهيدروبيروكسيدات وشقوق حرة جديدة.

(٣) مرحلة النهاية Termination حيث تتفاعل الشقوق الحرة والهيدروبيروكسيدات ثم تتكسر وتكون فى النهاية نواتج الأكسدة وهى الألدهيدات والكينونات.

وبصفة عامة يقسم التزنخ إلى نوعين: الأول تزنخ أكسدى oxidative rancidity حيث تتأكسد الأحماض الدهنية غير المشبعة بفعل أكسوجين الهواء الجوى وتتكون الهيدروبيروكسيدات التى تتكسر وتنتج الألدهيدات والكينونات المسؤولة عن إعطاء الطعم والرائحة غير المقبولة.

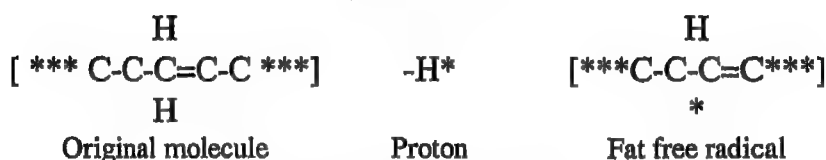
والنوع الثانى من التزنخ هو التزنخ التحلى Hydrolytic rancidity وهنا يحدث تحلل إنزيمى وتتفرد الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة التى تمتاز بالرائحة غير المقبول.

وجدير بالذكر فإن العوامل التى تساعد على إسراع تفاعلات الأكسدة تسمى Pro-oxidants وهذه تشمل الحرارة - الضوء - الإشعاعات المتأينة - البيروكسيدات - إنزيم الليبيز - العوامل المؤكسدة العضوية المحتوية على حديد مثل الهيموجلوبين - العناصر المعدنية مثل الحديد Fe والنحاس Cu.

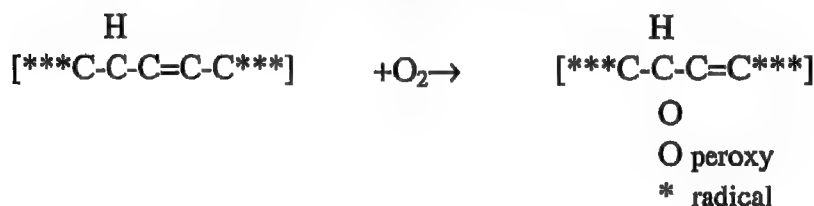
بينما تسمى المواد التى لها تأثير معاكس وتؤخر عملية الأكسدة وتؤخر ظهور التزنخ عن طريق استقبالها للاكليات الحرة وتوقف خطوة الانتشار propagation وتسمى هذه العوامل بالمواد المضادة للأكسدة antioxidants وتشمل الحفظ فى التبريد - الحفظ فى أوعية معتمدة للضوء التخلص من الأكسوجين - التبييض - إضافة مواد كيميائية مضادة للأكسدة سواء طبيعية (توكوفيرولات) أو صناعية (BHT) - إضافة مواد تمنع نشاط المعادن.

شكل تخطيطي لميكانيكية الأكسدة في الزيوت والدهون

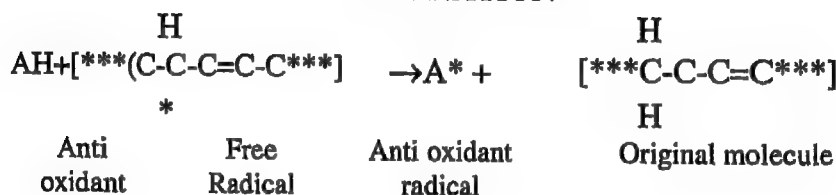
INITIATION



PROPAGATION



TERMINATION

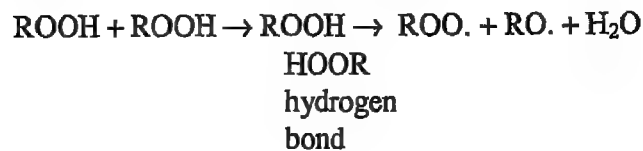
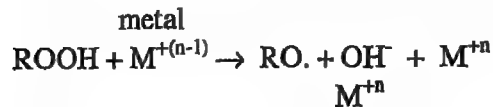
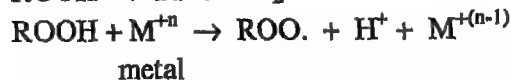
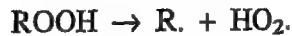
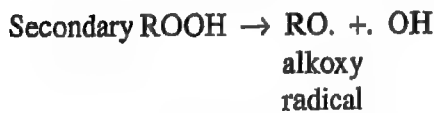
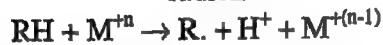
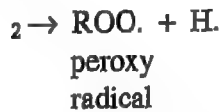
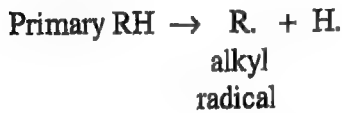


وتشمل المواد المضادة للأكسدة الشائعة الاستعمال المركبات الفينولية phenolic compounds مثل مركبات بيتوليتد هيدروكسي تلووين Butylated hydroxy toluene (BHT)، بيتوليتد هيدروكسي أنيسول Butylated hydroxy anisol (BHA)، تيرتيتي بيوتيل هيدروكينون Tertiary butylhydroquinon (TBHQ)، كما أن هناك مركبات كيميائية تستخدم وتضاف لتزيد من فعالية مادة مضادة الأكسدة وذلك مثل حمض الستريك citric acid ضد تفاعلات الأكسدة الإنزيمية، في حين أن هناك مركبات أخرى تضاف في الأغذية لعدة أغراض مثل ثاني أكسيد الكبريت sulfur dioxide (SO₂) حيث تقوم كعامل حفظ وكما مضادة للأكسدة، كما أن هناك المستخلصات الطبيعية لمواد النكهة مثل مستخلصات نبات حصي اللبان rosemary extracts ومستخلصات دخان الخشب wood smoke extracts والتي لها تأثير مثبط للأكسدة وقد قامت الأبحاث الحديثة بدراسة تأثير بعض المركبات الأخرى مثل زيت جنين الأرز rice bran oil والمركبات الفينولية القابلة للذوبان في الماء أو الدهون water soluble or fat soluble polyphenolic catechins التي توجد في الشاي الأخضر. ولقد زاد الاهتمام بتأثيرات مضادات الأكسدة وفوائدها التغذوية أو الصحية.

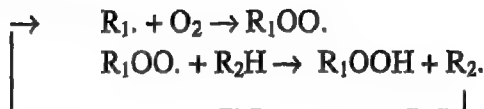
وينتج عن عمليات أكسدة الليبيدات مركبات الدهيدية وكيثونية تسبب تغير في النكهة والرائحة للمنتج الغذائي، والجدول رقم (٤٤) يوضح أنواع هذه المركبات التي تنتج من أكسدة أحماض الأوليك واللينوليك واللينوليك وتركيزها.

REACTION MECHANISM

* Initiation



* Propagation



* Termination



شكل (١٤): الميكانيكية العامة لتفاعلات الأكسدة في الليبيدات

جدول رقم (٤٤): المركبات الطيارة المتكونة من أكسدة الأحماض الدهنية مقدرة ميكروجرام لكل جرام زيت

<i>Oleic acid</i>		<i>Linoleic acid</i>		<i>Linolenic acid</i>	
Heptanal	50	Pentane	+	Propanal	
Octanal	320	Pentanal	55	1-Penten-3-one	30
Nonanal	370	Hexanal	5,100	2tr-Butenal	10
Decanal	80	Heptanal	50	2tr-Pentenal	35
2tr-Decenal	70	2tr-Heptenal	450	2c-Pentenal	45
2tr-Undecenal	85	Octanal	45	2tr-Hexenal	10
		1-Octen-3-one	2	3tr-Hexenal	15
		1-Octen-3-hydro-peroxide	+	3c-Hexenal	90
		2c-Octenal	990	2tr-Heptenal	5
		2tr-Octenal	420	2tr,4c-Heptadienal	320
		3c-Nonenal	30	2tr,4tr-Heptadienal	70
		3tr-Nonenal	30	2c,5c-Octadienal	20
		2c-Nonenal	+	3,5-Octadien-2-one	30
		2tr-Nonenal	30	2tr,6c-Nonadienal	10
		2c-Decenal	20	2,4,7-Decatrienal	85
		2tr,4tr-Nonadienal	30	1,5c-Octadien-3-one	+
		2tr,4c-Decadienal	250	1,5c-Octadien-3-hydroperoxide	+
		2tr,4tr-Decadienal	150		
		Trans-4,5-Epoxy-2tr decenal	+		

المصدر: Belitz and Grosch (1999)

جدول رقم (٤٥): الخواص الحسية لمركبات الرائحة المتكونة من أكسدة الليبيدات

Compound	Flavor quality	Odor threshold (ug/kg) in oil		Water nasal
		Nasal	Retronasal	
Aldehydes				
5:0	pungent,like bitter almonds	240	190	18
6:0	tallowy,green leafy	320	75	12
7:0	oily, fatty	3,200	50	5
8:0	oily, fatty, soapy	320	50	0.8
9:0	tallowy,soapy-fruity	13,500	260	5
10:0	orange peel like	6,700	850	5
5:1(2tr)	pungent, apple	2,300	600	-
6:1(2tr)	Apple	10,000	400	50
6:1(3c)	green, leafy	14	3	0.25
7:1(2tr)	fatty,bitter almond	14,000	400	51
7:1(4c)	cream, putty	2	1	0.8
8:1(2c)	Walnut	-	50	-
8:1(2tr)	fatty, nuty	7,000	125	4
9:1(2c)	fatty,green leafy	4.5	0.6	0.02
9:1(2tr)	tallowy,cucumber	900	65	0.8
9:1(3c)	Cucumber	250	35	-
10:1(2tr)	tallowy, orange	33,800	150	-
7:2(2tr,4c)	frying odor, tallowy	4,000	50	-
7:2(2tr,4tr)	fatty, oily	10,000	30	-
9:2(2tr,4tr)	fatty, oily	2,500	460	-
9:2(2tr,6c)	like cucumber	4	1.5	-
10:2(2tr,4c)	frying odor	10	-	-
10:2(2tr,4tr)	frying odor	180	40	0.2
10:3(2tr,4c,7c)	cut beans	-	24	-
trans,4,5-Epoxy- 2tr-decenal	Metallic	1.3	3	0.12
Ketones				
1-Penten-3-one	hot, fishy	0.7	3	1.3
1-Octen-3-one	like mushrooms, fishy	10	0.3	1
1,5c-Octadien-3-one	like geraniums, metallic	0.45	0.03	1.2x 10 ⁻³
3tr,5tr-Octadien- 3-one	fatty, fruity	300	-	-
3tr,5c-Octadien- 2-one	fatty, fruity	200	-	-
3-Methyl-2,4- nonanedione	like straw, fruity, like butter	23	1.5	0.03
Miscellaneous compounds				
1-Octen-3-hydro- peroxide	Metallic	240	-	-
2-Pentylfuran	like butter,like green beans	2,000	-	-

المصدر: Belitz and Grosch (1999)

(١٢) البلمرة Polymerization

عند تسخين الزيوت لعدة ساعات تزداد لزوجتها ببطء فى بادئ الأمر ثم تزداد بسرعة لتعطى سائلاً ثقيلاً القوام ويصحب هذا التغير انخفاض فى قيمة الرقم اليودى وزيادة كل من الكثافة ومعامل الانكسار ومتوسط الوزن الجزيئى ومحتوى الأحماض الدهنية عالية عدم التشبع ذات الروابط الزوجية فى الوضع المتبادل conjugated وتزداد أيضاً نسبة الروابط غير المشبعة فى الوضع المخالف trans.

وتزداد سرعة البلمرة فى وجود الهواء حيث تلعب الأكسدة دوراً رئيسياً فى أسراع التفاعل - كما أن البلمرة تحدث تحت تأثير وجود الشقوق الحرة والعوامل المساعدة القطبية حيث تتكون رابطة بين ذرتى كربون سواء بين أسيل الحمض الدهنى فى جزيء الجليسيريد الواحد وتكوين حلقات أحادية أو بين أسيل الحمض الدهنى فى الجليسيريدات المختلفة حيث تتكون مركبات Dimer كما يحدث تحول فراغى للروابط الزوجية إلى الوضع المتبادل، وتحدث البلمرة بتفاعل ديلز - الدر.

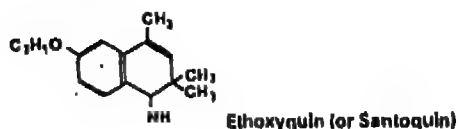
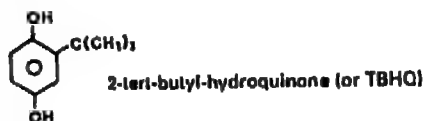
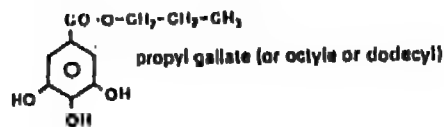
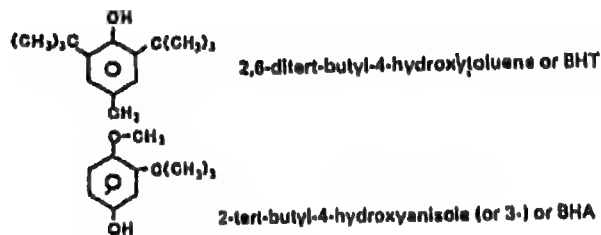
وعند تسخين الزيوت بدون إضافة أغذية فإنه نتيجة للحرارة العالية تحدث تفاعلات الأكسدة الذاتية Autoxidation والبلمرة وتغيير المشابهات Isomerization وينتج عن هذه التفاعلات أحماض ضارة - أيوكسيد - مركبات حلقة - الدهيدات - إسترات - كحولات (جدول ٤٦، ٤٧).

وعند تسخين الزيوت مع إضافة المواد الغذائية تحدث التفاعلات السابقة بالإضافة إلى التحلل للمواد الناتجة، وتنفرد بالإضافة لما سبق أحماض دهنية حرة وجليسرول وجليسيريدات أحادية وثنائية.

الجليسيريدات:

تعتبر الجليسيريدات المكون الرئيسى للزيوت والدهون وتتكون من جليسرول مع الأحماض الدهنية فى صورة إستر تسمى إسترات الجليسرول glycerol esters وإذا ارتبط جزيء الجليسرول مع جزيء حمض دهنى واحد فإنه يتكون الجليسيريد الأحادى monoglyceride وقد يكون ارتباط الحمض

الدهنى فى الذرة الأولى للجليسرول فيسمى الجليسيريد الفامونوجليسيريد، وقد يكون الارتباط فى الذرة الثانية يسمى بيتامونوجليسيريد.



Synthetic antioxidants.

شكل (١٥): التركيب البنائي للمواد المضادة للاكسدة

جدول رقم (٤٦): التفاعلات التي تحدث في الزيوت والدهون المسخنة

<i>Fat/oil heating</i>	<i>Reaction</i>	<i>Products</i>
1. Deep frying without food	Autoxidation Isomerization Polymerization	Volatile acids Aldehydes Esters Alcohols Epoxides Branched chain fatty acids Dimeric fatty acids Mono- and Bicyclic compounds Aromatic compounds Compounds with Trans double bonds Hydrogen, CO ₂ .
2. Deep frying with food added	As under 1. and in addition hydrolysis	As under 1, and in addition free fatty acids, mono- and diacylglycerols and glycerol

المصدر: chang et al (1978)

جدول رقم (٤٧): المواد الطيارة المتكونة من تسخين ترائى استيارين

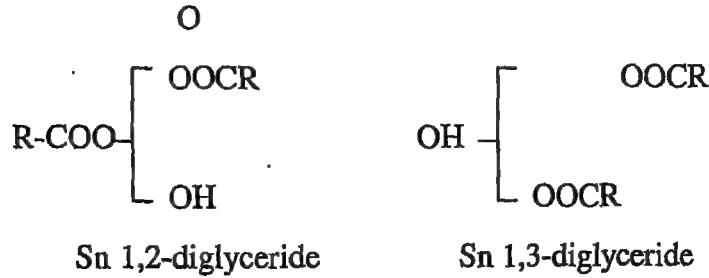
Class of compound	Portion	C-number	Major compounds
Alcohols	2.7	4-14	n-Octanol n-Nonanol n-Decanol
γ -Lactones	4.1	4-14	γ -Butyrolactone γ -Pentalactone γ -Heptalactone
Alkanes	8.8	4-17	n-Heptadecane n-Nonane n-Decane
Acids	9.7	2-12	Caproic acid Valeric acid Butyric acid
Aldehydes	36.1	3-17	n-Hexanal n-Heptanal n-Octanal
Methyl ketones	38.4	3-17	2-Nonanone 2-Heptanone 2-Decanone

المصدر: Chan (1987)

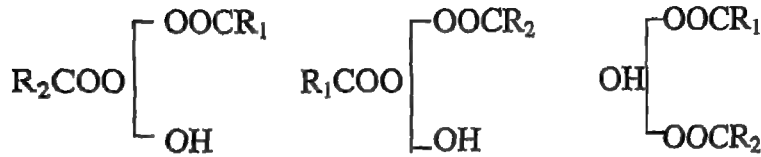
وإذا تفاعل الجليسرول مع جزيئين من الأحماض الدهنية فيتكون جليسيريد ثنائي Diglyceride وقد تكون الأحماض الدهنية من نوعية واحدة متماثلة أو يكون الحمضان مختلفين.

وإذا ارتبط الجليسرول مع ثلاثة جزيئات من الأحماض الدهنية فيتكون جليسيريد ثلاثي Triglyceride وقد تكون الأحماض الدهنية من نوع واحد أو مختلفة ولذا فإن عدد الجليسيريدات الثلاثية الناتجة تتوقف على نوعية وعدد الأحماض الدهنية المرتبطة مع الجليسرول، ويستخدم الرمز Sn لتحديد موضع الارتباط مع الحمض الدهني على ذرات كربون الجليسرول.

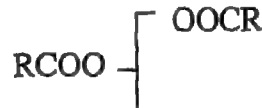
ويبلغ عدد المشابهات من الجليسيريدات الثنائية التي تحتوى على الأحماض الدهنية المتماثلة (أى من نفس نوع الحمض) مشابهين اثنين



أما إذا كان المتفاعل مع الجليسرول نوعين مختلفين من الأحماض الدهنية فتكون من المشابهات ثلاثة

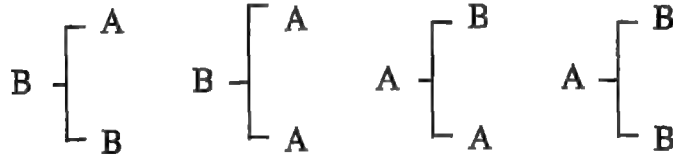


وفى حالة الجليسيريد الثلاثي يتكون جليسيريد واحد فقط إذا كانت الأحماض الدهنية المتفاعلة مع الجليسرول من نفس النوع

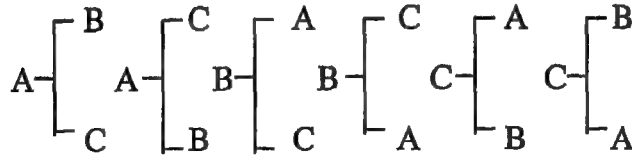


- OOCR

وإذا كان الجليسيريد الثلاثي يحتوى على نوعين مختلفين من الأحماض الدهنية يتكون أربعة مشابهات:



وفى حالة احتواء الجليسيريد الثلاثي على ثلاثة أحماض دهنية مختلفة فيتكون ستة مشابهات:



وتقسم الجليسيريدات الثلاثية على أساس محتواها من الأحماض الدهنية المشبعة (S) وغير المشبعة (U) إلى أربع مجموعات هي:

SSS SSU SUU UUU

وفى هذه الحالة إذا احتوى جليسيريد ثلاثي على حامضين أحدهما مشبع والاخر غير مشبع فيتكون ٦ مشابهات هي:

SSU SUS SSS
UUS USU UUU

الفوسفوليبيدات: Phospholipids

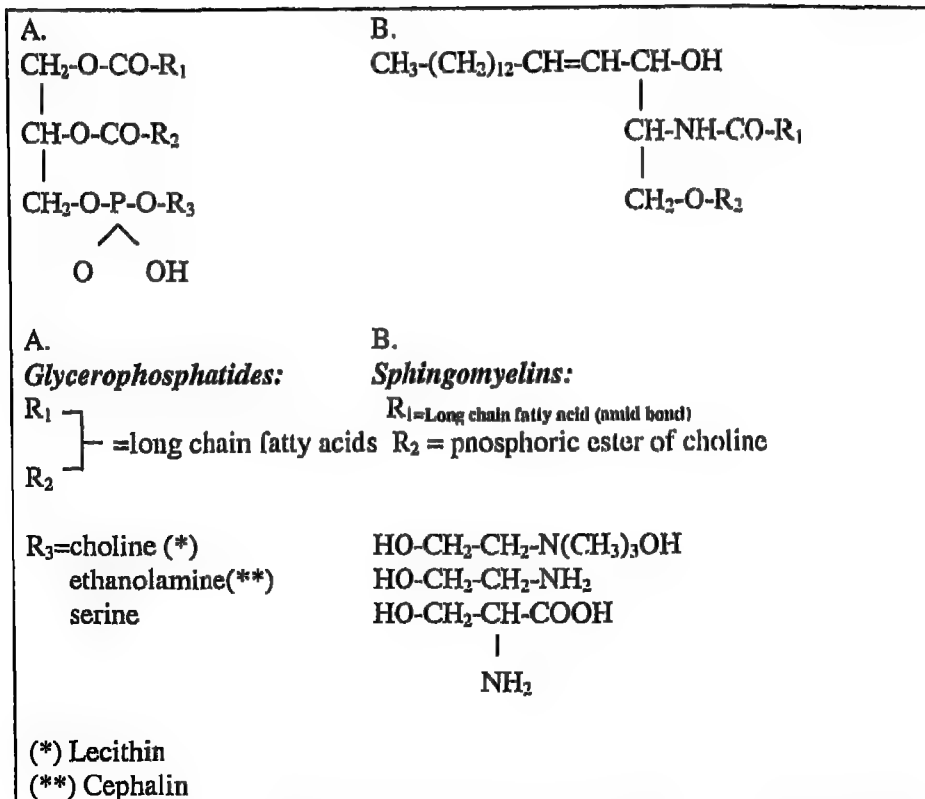
تعتبر الفوسفوليبيدات من أهم المكونات الحيوية للبيئات الأغشية الخلوية وبعض الجسيمات مثل الميتاكوندريا mitochondria وهذه المكونات توجد بنسبة صغيرة فيما عدا صفار البيض والأنسجة العصبية ويوجد نوعان من الفوسفوليبيدات، هما الاسفنجوميلين sphingomyelin والجليسروفوسفاتيد

glycerophosphatides والشكل رقم (١٦) يوضح التركيب العام للفوسفوليبيدات.

وجدير بالذكر فإن هناك خمسة أنواع من الفوسفوليبيدات الشائعة تختلف فى نوعية الكحول الداخلى فى تركيب جزيء الفوسفوليبيدات كما يتضح من الجدول التالى:

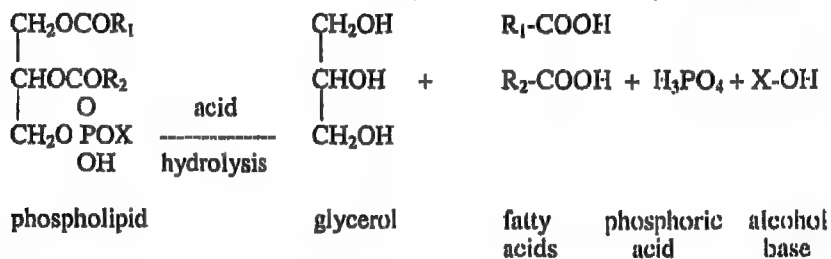
نوع الكحول	نوع الفوسفوليبيد
كولين choline	$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ فوسفاتيديل كولين phosphatidyl choline (PC)
إيثانول أمين ethanolamine	$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ فوسفاتيديل إيثانول أمين phosphatidyl ethanolamine (PE)
سيرين serine	$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ فوسفاتيديل سيرين phosphatidyl serine (PS)
إينوزيتول Inositol	$(\text{OH})_6\text{C}_6\text{H}_6$ فوسفاتيديل إينوزيتول phosphatidyl inositol (PI)
جليسرول Glycerol	$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ فوسفاتيديل جليسرول phosphatidyl glycerol (PG)

ويسمى الفوسفاتيديل كولين بـ الليسيثين Lecithin بينما يسمى الفوسفاتيديل إيثانول أمين بـ السيفالين Cephalin.

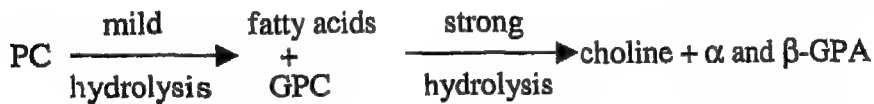


شكل رقم (١٦): تركيب الفوسفوليبيدات

ويحدث فى الوسط الحامضى acid hydrolysis تحليل كامل
للفوسفوليبيد منتج الجليسرول وأحماضاً دهنية وحمض الفوسفوريك والقاعدة
الكحولية كما توضحها المعادلة التالية:

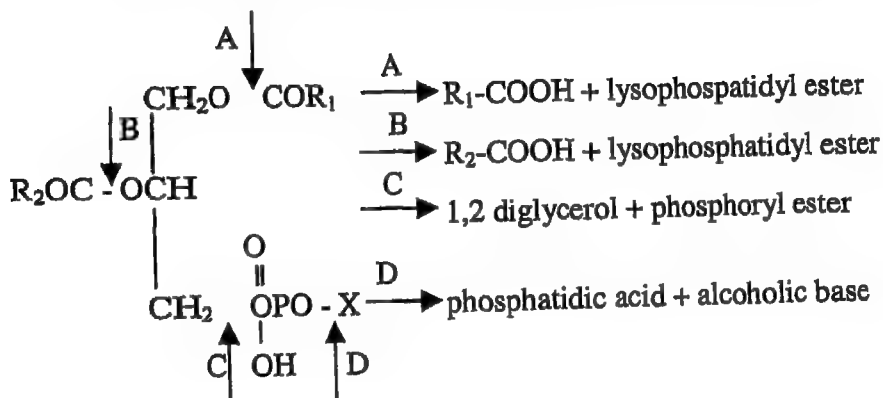


وفى التحليل القاعدى alkali hydrolysis يحدث تحليل هادى mild hydrolysis وتحلل فقط الروابط الإستيرية وتحرر الأحماض الدهنية وتتكون مركبات وسطية من الجليسر وفوسفاتيد glycerophosphatide وباستكمال التحليل تتحرر القاعدة الكحولية alcoholic base بالإضافة إلى مخلوط من المشابهات من أحماض ألفا وبيتا جليسر وفوسفوريك α and β glycerophosphoric acid والمعادلة التالية توضح مثالا فى تحليل الفوسفاتيد كولين.



والتحليل الإنزيمى يكون أكثر تخصصا فى عمليات التحليل فيقوم إنزيم phospholipase-A بتحليل الرابطة الاستيرية ألفا acyl group α منتجة أحماضاً دهنية واسترليسو فوسفاتيد lysophosphatidyl بينما يقوم إنزيم phospholipase B بتحليل الرابطة الإستيرية فى الوضع B وتنتج أيضا أحماض دهنية واسترليسو فوسفاتيد، بينما يقوم إنزيم phospholipase C بتحليل الرابطة الفوسفاتية من جهة الجليسرول وتنتج جليسريدات ثنائية واستر فوسفاتي، ويقوم إنزيم phospholipase D بتحليل الرابطة الفوسفاتية من جهة القاعدة الكحولية منتجة حمض الفوسفاتيديك phosphatidic acid والقاعدة الكحولية.

ويمكن توضيح التفاعلات الإنزيمية السابقة فى الشكل التالي:



الشموع Waxes

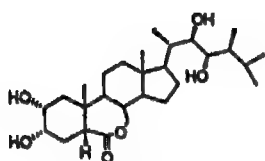
وهى إسترات أحادية للأحماض الدهنية مع كحولات وكلاهما ذو سلسلة كربونية طويلة، وأغلب الأحماض الدهنية تكون مشبعة والشموع صلبة على درجة حرارة الغرفة، كمثال على التركيب البنائى للشموع توضحه المعادلة التالية

تفاعل كحول ٢٢:١ مع حمض دهن ٢٠:١

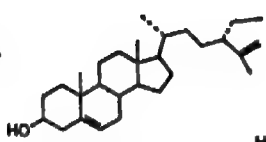


الاستيرولات Sterols

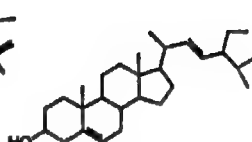
وهى كحولات ذات نقطة انصهار عالية قابلة للتبلور ومتعادلة وغير قابلة للتصبن، والاستيرولات توجد بنسبة منخفضة فى الزيوت والدهون ولكنها تكون نسبة كبيرة من المواد غير القابلة للتصبن تصل إلى ٧٠ - ٨٥% وفيما يلى التركيب الكيميائى لبعض الإستيرولات المهمة فى الزيوت والدهون.



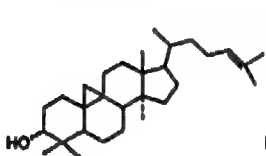
Brassinolide



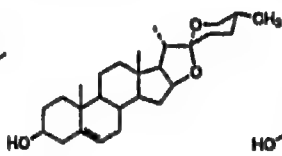
Clerosterol



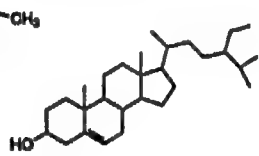
Stigmasterol



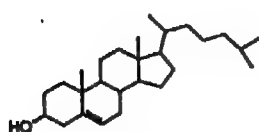
Cycloartenol



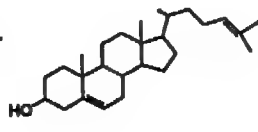
Diosgenin



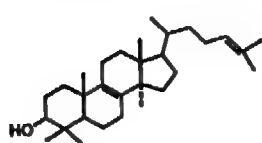
Sitosterol



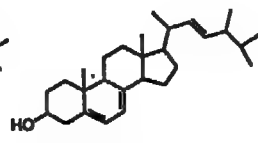
Cholesterol



Demosterol



Lanosterol



Ergosterol

العوامل المؤثرة على خواص الجودة فى الزيوت Factors affecting the quality properties of oils

تعتبر جودة الزيوت والدهون هى العامل المهم لقبول هذه الزيوت، وتعتبر درجة ثبات الزيوت والدهون عن مدى المقاومة لأى تغيرات سواء من الخواص الطبيعية (اللون - اللزوجة - التركيب البللورى) أو الخواص الكيماوية (التحلل - الأكسدة - تغيرات الرائحة - البلمرة) وجدير بالذكر فإن هناك بعض الإضافات التى تلعب دوراً هاماً فى جودة وثبات منتجات الزيوت والدهون تشمل مضادات الأكسدة antioxidants مضادات الرغوة antifoaming agents - المستحلبات emulsifiers - مثبطات البللورة .crystal inhibitors

وقد عرف العالم Webster درجة ثبات الزيوت oil stability بمدى المقاومة لأى تغير طبيعى أو كيميائى يؤدي إلى تدهور الزيت، كما أن الجودة تعنى عاملاً هاماً للقبول أو الرفض لدى المستهلك.

ويمكن إيجاز أنواع الثبات types of stability فيما يلي:

- ١- الثبات التأكسدى Oxidative stability
- ٢- ثبات النكهة Flavour stability
- ٣- ثبات اللون Colour stability
- ٤- الثبات التحلى Hydrolytic stability
- ٥- الثبات الحرارى Heat stability
- ٦- الثبات الضوئى Light stability
- ٧- ثبات المستحلب Emulsion stability
- ٨- ثبات تكوين الرغوة Foam stability
- ٩- ثبات تكوين البللورات Crystal stability

كما أن هناك عددا من العوامل تؤثر على درجة ثبات الزيوت والدهون ومنتجاتها وهي:

الفوسفوليبيدات phospholipids - الصابون soaps - الإنزيمات enzymes - العناصر المعدنية metals مضادات الأكسدة antioxidants - الصبغات pigments الضوء light - تخزين البذور seed storage - ظروف عملية إزالة الرائحة deodorization oil storage - تخزين الزيوت - ظروف عملية إزالة الرائحة deodorization conditions من حرارة وزمن ومعدلات تبريد.

وتجدر الإشارة إلى أن أنواع الثبات السابق الإشارة إليها تتداخل مع بعضها البعض، على سبيل المثال، فإن ثبات النكهة flavour stability والثبات التأكسدي oxidative stability فهما يمكن اعتبارهما خاصية واحدة حيث إنه تبعا لمعدلات الأكسدة في الزيت والدهن تنتج نواتج الأكسدة التي تؤثر بالطبع على خاصية النكهة وقد تحدث أكسدة في الزيت وتتكسر نواتج الأكسدة وتتطاير ولا تكون هناك نكهة مميزة تدل على حدوث ذلك.

وبالنسبة لثبات اللون color stability في الزيت المكرر المبيض والمزال منه الرائحة refined bleached deodorized oil فإن اللون يكون عادة أصفر خفيفا light yellow وخلال معاملات التصنيع فإن هناك مكونات مثل الصبغات والتوكوفيرولات والمعادن والفوسفوليبيدات وبعض المركبات الصغرى الأخرى، فتؤثر نسبة هذه المكونات وأنواعها على درجة ثبات اللون وبالتالي على خواص الجودة في المنتج النهائي.

ويعتبر الثبات التحللي hydrolytic stability عاملا مؤثرا في الجليسيريدات التي تحتوى على أحماض دهنية قصيرة السلسلة مثل زيت جوز الهند coconut oil، زيت نوى النخيل plamkernel oil، دهن اللبن dairy fat فتتفرد الأحماض الدهنية وتبعا لنوعية هذه الأحماض يعزى إليها عدد من الروائح والنكهة غير المرغوبة مثل Soapy flavour, goaty flavour, cheesy flavour. وهذه لا تكون مرغوبة في المنتج النهائي.

وخلال عمليات القلى في الزيوت والدهون فإنه تتكون أحماض دهنية سواء بالتحلل hydrolysis أو الأكسدة oxidation مسببة بعض الظواهر

أو الصفات غير المرغوبة سواء في النكهة flavour أو نقطة التدخين smoke point أو معامل التوصيل الحرارى thermal conductivity، وبالإضافة إلى عامل التسخين فإن الرطوبة في المادة الغذائية والأكسوجين الجوى يؤدي إلى تكوين أحماض دهنية منفردة مسببة روائح غير مرغوبة.

وتعتبر مدى مقاومة الزيت لتكوين رغوة من أهم الصفات في الزيوت المستخدمة في عمليات القلي للأغذية frying oils وبزيادة زمن القلي يزداد تكوين المواد القطبية polar compounds والبوليمرات polymers وتتكون الرغوة، وفي حالة تصنيع الشورتينج الخاص بمنتجات المخابز baking shortening فإنه تضاف مواد مستحلبة emulsifiers وذلك لزيادة فعل الرغوة وزيادة حجم الكيك ويكون ذلك مرغوبا فيه في هذه الحالة، وبالتالي يجب عدم خلط ذلك النوع من الشورتينج مع دهون القلي.

كما أن الثبات الحرارى وتحمل عمليات التسخين من الصفات المهمة المميزة للزيوت والدهون المستخدمة في معاملات قلى الأغذية، فالزيوت التى يحدث لها أكسدة وبلمرة خلال عمليات القلي يستلزم ذلك تكوين رغوة في الزيت، وبالتالي تكون ضعيفة التوصيل الحرارى وتقل من صلاحية الزيت للاستخدام.

ويعتبر ثبات المستحلب emulsion stability صفة ذات أهمية في بعض المنتجات الدهنية مثل زبدة الفول السودانى peanut butter وزيت السلاطة salad dressing والمايونيز mayonnaise والمارجرين margarine ذلك لأن أى تغير في نظام المستحلب يؤدي إلى التأثير على القوام texture وخاصية الاحساس بالفم للمنتج mouth feel.

ويعتمد المستهلك إلى رؤية الزيت أثناء عملية الشراء ولذا تعبأ الزيوت في عبوات بلاستيك شفافة وبالتالي فإن شفافية العبوات تسمح لتعرض الزيت للضوء مما قد يسبب أكسدة وإنتاج مواد نكهة غير مرغوبة off-flavour تزداد حدتها في الزيوت ذات الثبات الضوئى الضعيف poor-light stability وعلى سبيل المثال فإن زيت فول الصويا soy bean oil أو زيت بذور الشلجم المنخفض الايروسيك cow erucic rapeseed oil في وجود الضوء

تتغير النكهة المميزة نتيجة الأكسدة الضوئية light oxidation مسببة في المراحل الأولى من هذا التأثير أنواع مختلفة من النكهة. , green flavour , grass flavour, weedy flavour, hay-like flavour painty flavour, melon مثل أنواع نكهة مثل flavour, fishy flavour. وقد تحدث الأكسدة بواسطة الأكسوجين الجوى كما في زيوت بذرة القطن cotton seed oil القرطم safflower oil والفول السوداني peanut oil والذرة corn oil.

وهناك بعض العوامل الأخرى التى تؤثر على درجات ثبات صفات الجودة في الزيوت المنتجة، مثل صفات وحالة البذور الزيتية ومدى كفاءة معاملات التصنيع المختلفة، وعلى ذلك فإن أى تدهور أو إنخفاض في صفات البذور المستخدمة لتصنيع الزيوت يؤدي إلى إنتاج زيت منخفض الجودة، ذلك لأن إنزيمات الليبواكسوجينيز lipoxygenases والفسفوليبيديز phospholipases والتي توجد طبيعياً في البذور ولكن في حالة غير نشطة وعندما تتعرض هذه البذور لأى من عوامل التلف مثل الرطوبة أو التكسير فإن ذلك ينشط هذه الإنزيمات مسببة تكوين مركبات غير مرغوبة سواء في النكهة off-flavour أو اللون off-colour.

وهناك صفات ظاهرية للبذور تؤثر على جودة الزيت المنتج مثل البذور غير الناضجة immature seeds ذلك أن البذور الخضراء غير الناضجة يؤدي إلى زيادة نسبة صبغات الكلورفيل في الزيت مما يستلزم معاملات أكثر عند إجراء عمليات التبييض bleaching ويكون الزيت منخفضاً في درجة الثبات الأكسدي poor oxidative stability، كذلك البذور العفنة moldy seeds فإن زيادة نسبة الرطوبة بها يؤدي إلى أن تكون البذور أكثر عرضة للتحلل الإنزيمي وارتفاع نسبة الأحماض الدهنية الحرة ويتميز الزيت الناتج برائحة مميزة musty، وتؤدي البذور المكسورة split seeds وانتشاقها إلى زيادة نشاط الإنزيمات وزيادة معدلات التحلل الإنزيمي وتفاعلات الأكسدة وارتفاع محتوى الزيت من نواتج الأكسدة Oxidation by-products content.

وتختلف المعاملات التكنولوجية التي تجرى على البذور الزيتية لاستخلاص وتصنيع الزيوت، على سبيل المثال، يزال الزغب من بذور القطن والقشور من بذور فول الصويا بينما يتم استخلاص الزيت من الزيتون بالضغط أو العصر pressing بينما تفصل حبوب الذرة ثم يستخلص فيها الزيت ولذا فإن تعرض البذور والحبوب الزيتية لأي ظروف غير مناسبة مثل التداول أو النقل أو التخزين السيئ أو التعرض للحرارة أو الرطوبة أو الغمر في ماء أو مايشابه ذلك فإن الزيت الخام الناتج سوف يحتاج إلى معاملات أكثر للحصول على زيت عالي الجودة.

وجدير بالذكر فإن طحن وتكسير البذور يؤدي إلى تحرير الإنزيمات خاصة إنزيمات التحلل الليبيدي lipases فترفع الحموضة وكذلك الإنزيمات المؤكسدة oxidative enzymes التي تؤكسد الأحماض الدهنية غير المشبعة وبالتالي تؤثر هذه العوامل على جودة الزيت الناتج ودرجة ثابته، لذا يجب عدم تخزين أو ترك البذور التي تم طحنها أو تكسيرها بل يجب استخلاص الزيت منها عقب هذه المعاملة.

ولقد اوضحت الدراسات أن طرق الاستخلاص تختلف في تأثيرها على خواص الجودة للزيت الناتج حيث تم مقارنة زيت مستخلص بثلاث طرق الأولى بالمذيبات العضوية solvent extraction والثانية العصر pressing والثالثة الطرد expulsion ثم تكرير وتبييض الزيت الخام الناتج ودرجته جزئيا حتى رقم يودي ٩٨-١٠٠ حيث لوحظ فروق بسيطة في تركيب الأحماض الدهنية كما تراوحت نسبة البولييمرات بين ٥٠ - ٦٠% إلا أن الزيت المستخلص بالمذيبات العضوية كان ذا ثبات عال للنكهة على درجة ٥٧م بدرجة أفضل من ذلك المستخلص بالطرق الأخرى، في حين كانت درجات الثبات الضوئي متقاربة في الزيوت المستخلصة بالطرق الثلاث المشار إليها، وكان الزيت المستخلص بالمذيبات أعلى في الثبات الحراري بالمقارنة بالأنواع الأخرى.

ويوضح الجدول رقم (٤٨) تأثير طرق الاستخلاص على تركيب وخواص الجودة في زيت فول الصويا.

جدول (٤٨): تأثير طرق الاستخلاص على تركيب وخواص الجودة في زيت فول الصويا

Characteristic	Extracted Oil	Expressed Oil	Expelled Oil
Fatty Acid Comp.			
C ₁₆	10.1	9.7	9.7
C ₁₈	4.4	4.5	4.2
C _{18:1}	52.6	52.3	51.9
C _{18:2}	30.3	36.2	31.2
C _{18:3}	2.2	2.4	2.4
Polymers (% GPC)	.6	.5	.6
Iodine Value			
Vlavor Stability @ 57°C	98.2	99.0	100.2
Initial	8.0	8.0	8.0
2 days	8.0	6.0	7.0
9 days	8.0	8.0	7.0
Light Stability @ 75°C			
Odor evaluation			
Initial	1	1	1
1 days	1	1	1
6 days	1	2	1
15 days	3	3	3
Heat Stability @ 180°C			
OSI @ 110C (hrs.)			
0 hrs.	14.1	11.2	11.9
2 hrs.	8.4	7.6	8.6
4 hrs.	4.3	2.2	5.6
6 hrs.	.2	-	2.0

وتجدر الإشارة إلى أن درجة الحرارة والزمن اللازم لازالة المذيب العضوى بعد الاستخلاص يؤثر على صفات وتركيب الزيت النهائى ذلك لأن استخدام حرارة عالية أو زمن طويل أكثر من اللازم لا يؤدي إلى التخلص من الفوسفوليبيدات بسهولة خلال مرحلة الـ degumming وبالتالي ترتفع نسبة الفوسفوليبيدات ويكون هذا الزيت ضعيف الثبات بالنسبة للون poor color stability وضعيف الثبات بالنسبة للنكهة poor flavour stability.

ولقد أوضحت الدراسات أن إجراء عملية الـ degumming لزيت فول الصويا الخام بواسطة الماء المقطر أو الماء المزال منه الأيونات أو باستخدام ماء يحتوى على كربونات كالسيوم أو كربونات مغنسيوم أو كلوريد حديدك أو كلوريد صوديوم لوحظ انخفاض درجة الثبات للزيت الناتج كلما زادت تركيزات الاملاح فى الماء المستخدم كما زاد معدل الأكسدة للزيوت الخام المعاملة بالماء المحتوى على كلوريد حديدك بالمقارنة بالأملاح الأخرى.

كذلك فإن النكهة المميزة melon flavour تظهر عند إجراء عملية الـ degumming باستخدام حمض الفوسفوريك بينما تظهر نكهة green reversion إذا استخدم حمض الستريك، كما أن استخدام حمض الفوسفوريك يؤثر على لون الليسيثين المسترجع فيكون ذا لون أخضر داكن ولهذا لا يصلح إجراء عملية الـ degumming بواسطة حمض الفوسفوريك عند إنتاج الليسيثين تجارياً.

وتؤدى عملية التكرير refining إلى إزالة حوالى ٩٥-٩٧% من تركيز المعادن الموجودة فى الزيت المعامل بعملية الـ degumming مما تحسن من درجة الثبات الأكسيدى oxidative stability فى الزيت المكرر، ويوضح الجدول رقم (٤٩) تركيز معادن الفوسفور، الحديد، الماغنسيوم، الكالسيوم كنتيجة لتأثير معاملة التكرير على الزيت.

جدول (٤٩): تأثير معاملة تكرير الزيت على تركيز العناصر المعدنية

Sample	Metals in degummed oil (ppm)				Metals in refined oil (ppm)			
	P	Fe	Mg	Ca	P	Fe	Mg	Ca
1	134	0.1	7	8	3	<0.05	0.2	0.2
2	21	0.2	5	13	6	0.1	0.2	0.4
3	53	0.1	3	4	7	<0.05	0.5	0.8
4	108	0.4	23	44	5	<0.05	0.5	0.9
5	83	0.1	9	11	3	<0.05	0.1	0.2
6	168	1.1	37	81	4	<0.05	0.8	1.2
7	78	0.4	19	35	3	<0.05	0.3	0.5
8	75	0.4	18	37	7	<0.05	0.8	1.6
9	129	1.4	28	66	3	<0.05	0.7	1.3
10	72	0.1	6	10	2	<0.05	0.2	0.3
Avg.	92	0.4	16	31	4	<0.05	0.4	0.7

ولقد لوحظ أن زيت الكانولا الخام يحتوى على تركيز مرتفع من صبغات الكلوروفيل والتي تعتبر مادة مساعدة للأكسدة prooxidant تتأثر بالضوء، وتقل تركيزات صبغات الكلوروفيل بمعاملات الـ degumming والـ refining، والـ bleaching على الزيت، ويجب ألا تزيد نسبة صبغات الكلوروفيل عن ٥٠ جزءاً في المليون وذلك لتلافى تأثيرها كمادة مساعدة للأكسدة السريعة في وجود الضوء.

وتؤدى عملية الـ bleaching إلى انخفاض مستوى الصبغات ونواتج الأكسدة والمعادن والفوسفوليبيدات والبوليمرات وهذا بالطبع يؤدي إلى تحسين درجة الثبات للزيت الناتج. ولقد وجد أن مشتقات الكلوروفيللات تختلف في درجة نشاطها حيث إن كلوروفيل (ب) كان أعلى نشاطاً من كلوروفيل (أ)، كما أن الـ pheophorbides والـ pheophytin أظهرت نشاطاً أعلى من الكلوروفيل نفسه.

ولقد أوضحت الدراسات أنه للحصول على درجة عالية من الثبات الأكسيدي يجب أن يحتوى الزيت المكرر والمزال الرائحة refined bleached deodorization على أقل من ١٠ جزء في المليون من عنصر الحديد، ٢٠ جزء في المليون من عنصر النحاس.

تؤدى عملية إزالة الرائحة من الزيت إلى التخلص من المواد الطيارة المسببة للنكهة وكذا بقايا المذيب العضوى المستخدم فى الاستخلاص، كما تنخفض نسبة الأحماض الدهنية والهيدروبيروكسيدات فى صورة متطايرة، كما تقل نسبة المواد غير القابلة للتطاير نسبياً مثل التوكوفيرولات والاستيرولات والمونو والداى جليسيريدات.

المواد المثبطة أو المانعة للرغوة antifoaming تحسن من جودة الزيوت خاصة أثناء عمليات القلي.

يتضح مما سبق أن هناك عوامل ومعاملات كثيرة فى تكنولوجيا إنتاج الزيوت والدهون يجب الاهتمام بها ودراسة علاقتها بتركيب الزيت الناتج وخواص الجودة فيه وإنتاج زيت أو منتج عالى الجودة.

تحليل الزيوت والدهون Fats and Oils analysis

يقسم تحليل الزيوت والدهون إلى قسمين رئيسيين هما:
الأول: تحليل خواص وتركيب الزيوت والدهون.
الثاني: تحليل خواص وتركيب الليبيدات المستخلصة من المواد الغذائية.

وعموما يمكن إيجاز أهمية تحليل الليبيدات بصفة عامة في الأغذية في
المحاور التالية:

- ١- تحديد الاحتياجات التغذوية السعرات الحرارية.
- ٢- التعرف على مدى مطابقة المنتج للمواصفات القياسية.
- ٣- التعرف وفهم تأثير الليبيدات على الخواص الوظيفية والتغذوية للغذاء.
- ٤- التعرف على الخواص الطبيعية وثوابت الزيوت والدهون.
- ٥- التعرف على الخواص الكيماوية للزيت أو الدهن في المنتج الغذائي.
- ٦- التعرف على نوعية ونسبة المكونات الليبيدية في المنتج الغذائي.
- ٧- التعرف على تركيب الأحماض الدهنية من حيث النوع ونسبتها.
- ٨- دراسة مدى تأثير المعاملات التكنولوجية في الأغذية على صفات وخواص الزيت أو الدهن.
- ٩- تحديد درجة نقاوة الزيت أو الدهن.
- ١٠- الكشف عن الغش ونوعيته ونسبته.
- ١١- الكشف عن الخلط في الزيوت وتأثير ذلك على خواص المنتج.
- ١٢- تحديد مدى صلاحية الزيت أو الدهن للاستهلاك الغذائي.
- ١٣- تحديد درجة ثبات الزيوت والدهون.

الاعتبارات العامة الواجب مراعاتها عند تحليل الزيوت والدهون

General considerations in lipid analysis

١- تذوب الليبيدات فى المذيبات العضوية و لا تذوب فى الماء ولذا تؤخذ هذه الخاصية كأساس تحليلي لفصل الليبيدات عن البروتينات و الكربوهيدرات.

٢- تذوب الجليكوليبيدات فى الكحولات كما أنها ذات قابلية منخفضة للذوبان فى الهكسان.

٣- تذوب الجليسيريدات الثلاثية فى الهكسان و البتروليوم إيثر و هى من المذيبات غير القطبية.

٤- المدى الواسع لخاصية hydrophobicity النسبية للبيبيدات المختلفة تجعل من الصعوبة بمكان اختيار مذيب واحد لاستخلاص الليبيد.

٥- بعض الليبيدات فى الأغذية عبارة عن مكونات معقدة من الليبوبروتينات Lipoproteins و الليبوسكريدات Liposaccharides ولهذا فإن الاستخلاص الناجح يؤدي إلى كسر الروابط بين البروتينات أو الكربوهيدرات و الليبيد حتى يمكن تحرير حبيبات الدهن ويكون أكثر قابلية للذوبان فى سائل الاستخلاص.

٦- تتوقف دقة الطريقة المناسبة لتقدير المحتوى الدهنى فى العينة الغذائية على درجة الذوبان لليبيد فى المذيب المستخدم.

٧- تختلف دقة النتائج المتحصل عليها تبعا لنوع مذيب الاستخلاص وكفاءته.

٨- تعتمد دقة وكفاءة تحليل الزيوت والدهون على تجهيز وحفظ العينات قبل وأثناء التحليل، كما أن تجهيز العينة يتوقف على نوع العينة الغذائية ونوع وطبيعة الليبيد المراد تحليله.

٩- تعتمد كفاءة الاستخلاص على حجم الجزيئات وكلما كانت الجزيئات أصغر ما يمكن زادت مساحة السطح وكفاءة الاستخلاص.

١٠- فى العينات الغذائية الرطبة فإن مذيّب الإيثيل إثير لا يصلح لاستخلاص الليبيد وذلك لأن المذيب لا يستطيع التخلل بسهولة فى أنسجة العينة الغذائية كما أن الإثير مذيّب هيجروسكوبى ويمكن أن يشبع بالرطوبة ويصبح غير مناسب لذا يجب تجفيف العينة أولاً فى فرن تجفيف تحت تفريغ أو استخدام طريقة lyophilization التى تزيد مساحة السطح وتحسن كفاءة الاستخلاص.

١١- فى الأغذية التى تحتوى على ليبيدات مرتبطة مثل الليبوبروتينات والليبوجليكوسيدات مثل منتجات الألبان والمخابز فإن الاستخلاص المباشر بالمذيبات غير القطبية يكون غير مناسب ولذا يجب تجهيز العينة الغذائية أولاً بالتحليل الحامضى acid hydrolysis باستخدام حمض هيدروكلوريك ٣ ع وكحول إيثانول والهكساميتا فوسفات لتشجيع تحرر حبيبات الدهن.

١٢- فى حالة الأغذية المحتوية على محتوى رطوبى مرتفع مثل اللحوم والأسماك ومنتجاتها الطازجة يستخدم مخلوط من مذيبيين مختلفين فى درجة القطبية مثل الكلورفورم والميثانول بنسبة ٢: ١ وتفصل طبقة الكلورفورم المحتوية على الليبيد بواسطة قمع فصل كما يمكن استخدام مخلوط من الهكسان والايثيروبانول بنسبة ٣: ٢.

١٣- يتم تبخير المذيب بواسطة جهاز Rotary evaporator باستخدام غاز خامل (نيتروجين) لمنع حدوث أكسدة.

١٤- يجب الاهتمام بحفظ عينات الزيت أو الدهن أو الليبيد فى أوعية داكنة اللون لتجنب التعرض للضوء مع عدم التعرض للحرارة أو الأكسجين لتلافى حدوث أكسدة.

١٥- يجب اختيار نوع المذيب المناسب لعملية الاستخلاص بحيث يتميز بما يلى:

- أ- قوة الارتباط والإذابة لليبيد بدرجة أكبر من الارتباط بالبروتينات أو الأحماض الأمينية أو الكربوهيدرات فى العينة الغذائية.
- ب- سريع التطاير دون أن يترك أى متبقيات غير مرغوبة.

- ج- انخفاض نقطة الغليان.
- د غير قابل للاشتعال ما أمكن.
- هـ- غير سام سواء فى الحالة السائلة أو الغازية.
- و ذو قابلية كبيرة على تخلل جزئيات العينة.
- س- يتميز بأنه non hygroscopic.
- ح اقتصادى ومتوفر.

استخلاص الزيوت والدهون للتحليل

Extraction of fats and oils for analysis

تختلف طرق استخلاص الزيوت والدهون تبعا لعدة عوامل يمكن إيجازها فيما يلى:

- ١- نوع وطبيعة المادة الغذائية وما إذا كانت فى صورة سائلة أو صلبة طريقة أم جافة.
- ٢- درجة قابلية الليبيدات للذوبان Solubility فى المذيب المستخدم.
- ٣- نوع ودرجة قطبية المذيب Solvent polarity.
- ٤- طريقة تجهيز العينة للاستخلاص (تجفيفها حجم الجزيئات تحلل المواد المصاحبة مثل البروتينات والكربوهيدرات).
- ٥- مدى كفاءة الطريقة المتبعة فى استخلاص وتقدير المحتوى الدهنى بالعينة، حيث هناك طرق تتطلب أن تكون العينة جافة مثل طرق الاستخلاص المستمر continuous extraction أو بطرق الاستخلاص المتقطع Intermittent extction باستخدام جهاز سوكسلت Soxhelt، وهناك طرق أخرى يمكنها استخلاص وتقدير المحتوى الدهنى فى العينات الرطبة مثل طريقة بابكوك Babcock method وهكذا.

وتقسم طرق استخلاص وتقدير المحتوى الدهنى الى ثلاثة أقسام رئيسية:

القسم الأول: طرق الاستخلاص بالمذيبات Solvent extraction methods

- 1- Continuous solvent extraction methods.
- 2- Semicontinuous solvent extraction methods.
- 3- Discontinuous solvent extraction methods.
- 4- Elevated pressure / temperature solvent extraction methods.

القسم الثانى: طرق الاستخلاص الرطب Wet extraction methods

- 5- Babcock method.
- 6- Gerber method.
- 7- Detergent method.
- 8- Roese Gottlieb and Mojonnier method.
- 9- Folch method.
- 10- Butyrometric method.

القسم الثالث: الطرق الآلية Instrumental methods

- 11- Low resolution NMR methods.
- 12- X- ray absorption method.
- 13- Dielectric constant method.
- 14- Infra red method.
- 15- Ultra sonic method.
- 16- Colorimetric method.
- 17- Density measurement method.
- 18- Foss Let method.
- 19- Milko tester method.
- 20- Refractive index method

وتعتمد الطرق المستمرة للاستخلاص على إمرار المذيب العضوى على العينة الجافة كما يجب أن يكون المذيب خاليا من أى رطوبة حتى لا تودى إلى استخلاص مواد أخرى قابلة للذوبان فى الماء تؤثر على دقة الاستخلاص

وكفاءته، وعند انتهاء عملية الاستخلاص يتم تبخير المذيب بواسطة جهاز Rotary evaporator تحت تفريغ وتحسب نسبة الدهن إما بتقدير الفقد في وزن العينة للجافة أو حساب وزن الدهن المستخلص ونسبته إلى العينة.

وفى طريقة الاستخلاص Semi continuous فإن المذيب يمرر فى وحدة الاستخلاص على العينة الجافة الموضوعة فى الكستبان thimble فى جهاز سوكسلت للاستخلاص Soxhelt extractor وفى خلال ٥ ١٠ دقائق تمتلئ وحدة الاستخلاص بالجهاز ويحدث تشرب للمذيب إلى العينة فيستخلص الدهن منها ثم يحدث سيفون siphon فينتقل المذيب ذاتبا فيه الدهن إلى دورق الاستقبال، ومع استمرار غليان المذيب يتحول إلى الصورة الغازية فيتصاعد المذيب فقط مرة أخرى إلى الأنبوبة الوسطية ثم إلى المكثف وبإجراء تبريد يتكثف المذيب مرة أخرى فى الوحدة الوسطية لوحدة الاستخلاص، وتتكرر العملية وتستمر هكذا لمدة ٨ ١٦ ساعة وبانتهاء عملية الاستخلاص تحسب نسبة الدهن كما يلى:

$$\% \text{ للدهن فى العينة} = \frac{\text{وزن الدهن المستخلص}}{\text{وزن العينة جافة}} \times 100$$

بينما تعتمد Discontinuous solvent extraction على استخدام مخلوط مذيبات من داي إيثيل إيثير: بتروليوم إيثير بنسبة ١:١ ومن هذه الطرق طريقة مونبير المعدلة modified mojonnire لتقدير دهن اللبن ولا تحتاج هذه الطريقة إلى إزالة الرطوبة من العينة قبل الاستخلاص، وتتلخص الطريقة فى إضافة ١,٥ مل محلول أيدروكسيد أمونيوم إلى ١٠ جرامات عينة لبن فى وحدة الاستخلاص mojonnire extactor وذلك لمعادلة الحموضة فى العينة ثم يضاف ١٠ مل من كحول الإيثانول ٩٥% مع الرج الجيد ثم ٢٥ مل مذيب داي إيثيل إيثير مع الرج حيث يقوم المذيب بإذابة الليبيدات فى العينة ثم تبرد العينة إذا لزم الأمر، ثم يضاف ٢٥ مل البتروليوم إيثير مع الرج الجيد حيث يستخلص الرطوبة من طبقة المستخلص الايثيرى يجرى طرد مركزى واستبعاد طبقة الايثير وتكرار الخطوات السابقة عليها ييخر المذيب وتوزن الليبيدات المستخلصة. وفى حالة استخدام الطريقة لتقدير الدهن فى الدقيق فإنه يؤخذ ٢ جرام من العينة يضاف

إليها ٢٠ مل كحول إيثانول في كأس سعة ٥٠ مل، ثم يضاف ١٠ مل حمض هيدروكلوريك ويوضع الكأس في حمام مائي على درجة ٧٠ ٨٠م لمدة ٣٠ دقيقة، ثم يضاف بعد ذلك ١٠ مل كحول إيثانول، ثم يجري استخلاص الليبيدات بعد ذلك باتباع نفس الخطوات المذكورة سابقا في طريقة mojonnire.

وفي طريقة Elevated pressure / temperature extraction يستخدم مذبذب ثنائي أكسيد الكربون في الصورة السائلة في ظروف فوق حرجة من الضغط ودرجة الحرارة، وتوجد طريقتان في هذا المجال هما:

طريقة Supercritical fluid extraction (SFE) وطريقة Accelerated solvent extraction (ASE) ولقد اتضح أنه بزيادة كل من الضغط ودرجة الحرارة يزداد معدل استخلاص الليبيدات.

وتعتمد طرق الاستخلاص الرطب wet extraction على استخلاص الزيوت والدهون من المواد الغذائية كما هي بدون إجراء تجفيف للعينة، ففي طريقة بابكوك Babcock لتقدير الدهن في اللبن يضاف حمض كبرتيك كثافته ١,٨٢ جم / سم^٣ لهضم البروتينات وتحرير الدهن من العينة في صورة طبقة دهنية، ثم يجري طرد مركزي لمدة ٥ دقائق ويتجمع الدهن المتحرر في أنبوبة بابكوك وتحسب نسبة الدهن مباشرة من الأنبوبة.

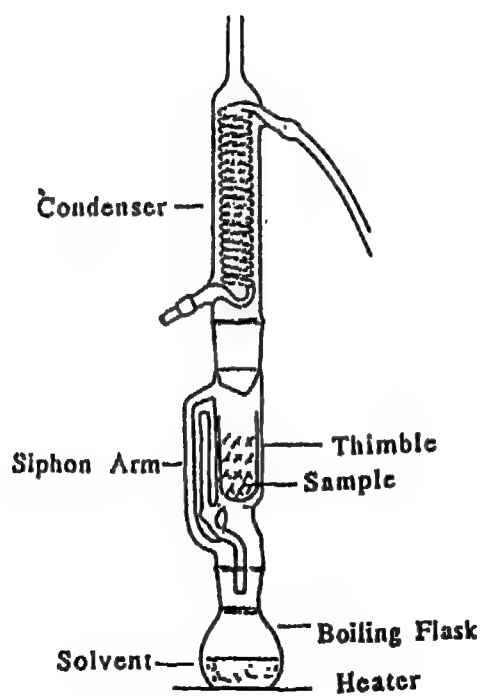
بينما في طريقة Gerber يستخدم كحول الايامل بالإضافة إلى حمض الكبريتيك حيث يتم هضم البروتينات والكربوهيدرات وتحرر حبيبات الدهن وتبقى على الصورة السائلة في الأنبوبة المدرجة، وبعد عملية الطرد المركزي يمكن قراءة كمية الدهن مباشرة.

وفي طريقة Detergent method نجد أنها تعتمد على التفاعل بين البروتين و detergent لتكوين معقد وكسر المستحلب وتحرير الدهن ومن مركبات الـ detergent المستخدمة هي مركب dioctyl sodium phosphate الأنونيوني ومركب orbitan monolaurate الذي يتبع مركبات hydrophilic nonionic polyoxyethylene detergent.

وتعتمد طريقة Folch method على استخلاص الليبيدات الكلية من الأنسجة الحيوانية والنباتية على البارد للمحافظة على طبيعة الليبيدات المستخلصة مع تجنب حدوث أكسدة، وهذه الطريقة تستخلص الليبيدات الحرة والمرتبطة حيث يستخدم مخلوط من الكلوروفورم والميثانول بنسبة ٢: ١ أى استخدام مخلوط من مذيبين أحدهما قطبي polar وهو الميثانول لاستخلاص الرطوبة من العينة والآخر غير قطبي non polar وهو الكلوروفورم لاستخلاص الليبيد من العينة، ثم بواسطة قمع فصل يمكن الحصول على طبقة الكلوروفورم ويضاف إليها كبريتات صوديوم لا مائية للتخلص من أى آثار للرطوبة. ييخر بعد ذلك المذيب بواسطة جهاز rotary evaporation والحصول على الدهن، وتستخدم هذه الطريقة بنجاح فى استخلاص الليبيدات من العينات الغذائية التى تحتوى على محتوى رطوبى مرتفع مثل اللحوم والأسماك ومنتجاتها، ومن أشهر هذه الطرق طريقة Bligh and dyer.

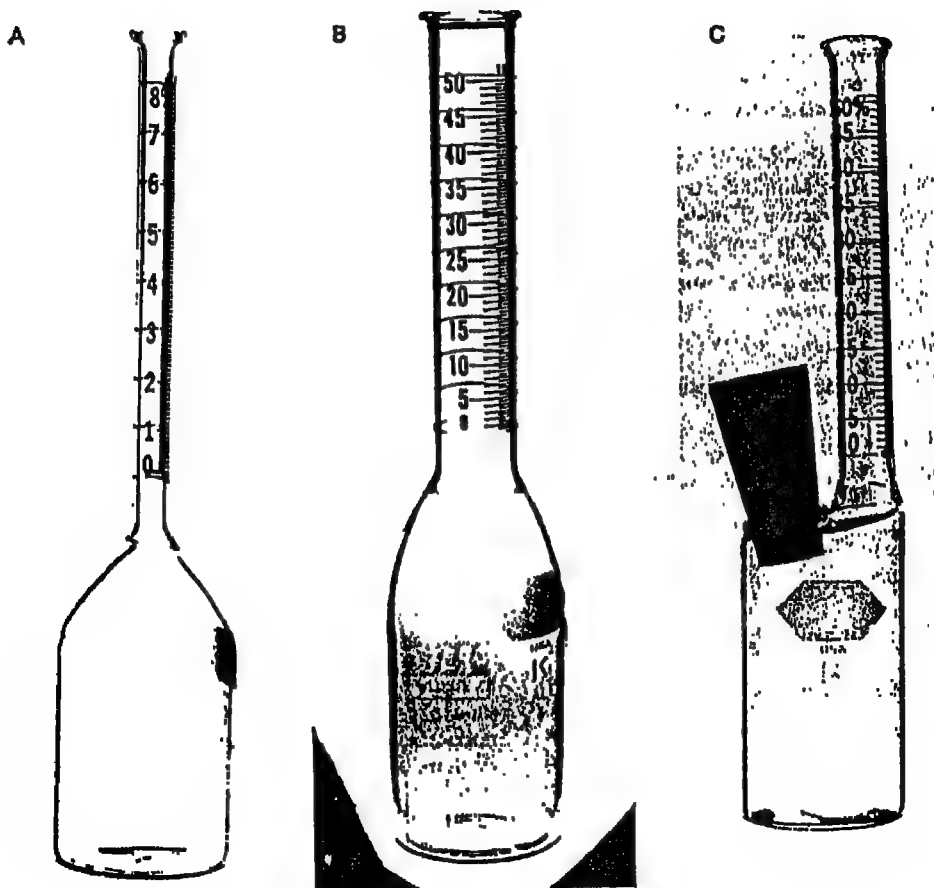
وتعتبر الطرق الآلية Instrumental methods بسيطة الإجراء وسريعة وسهلة ولكنها تصلح لتقدير المحتوى الدهنى فى أغذية معينة كما أنها تحتاج إلى منحنيات قياسية خاصة بكل طريقة، وتعتمد هذه الطرق على الخواص الإشعاعية وامتصاص أشعة أكس X-rays أو الأشعة تحت الحمراء Infra red rays أو استخدام الخواص الصوتية واختلاف سرعة الصوت sound velocity وعلاقته بالمحتوى الدهنى فى العينة أو استخدام الترددات الصادرة من البروتونات فى جهاز NMR والتى تعكس الاختلاف فى درجة عدم التشبع والخواص الكيماوية فى العينات المختلفة.

كما تعتمد بعض الطرق الآلية على قياس معامل Dielectric constant فى الأغذية ومنتجاتها وعلاقة ذلك بمحتواها من الليبيدات كذلك بعض الطرق تعتمد على تفاعلات كيماوية لونية وتقدير كثافة اللون المتكون كما فى طريقة Hydroxamic acid وهناك بعض الطرق الأخرى تعتمد على قياس معامل الانكسار الذى يعكس درجة عدم التشبع ونسبته، وبالتالي يمكن بالعلاقة بينهما تقدير نسبة الدهن، وهناك طرق تعتمد على تقدير كثافة البذور الزيتية وعلاقتها بمحتواها من الدهن أو تقدير الكثافة النوعية أو تقدير درجة العكارة مثل طريقة Milko tester method.



Soxhlet extraction apparatus.

جهاز سوكلت لاستخلاص الليبيدات



شكل (١٨): انبوبة بابلوك لتقدير الدهن في (أ) اللبن ، (ب) القشدة ، (ج) الحبن

فصل الأحماض الدهنية Separation of fatty acids

تعتبر طرق فصل الأحماض الدهنية من الأهمية بمكان لتحليل تركيب ونوعية الأحماض الدهنية، وتوجد عدة طرق في هذا المجال هي:

- | | |
|------------------------------|---------------------------|
| Distillation | ١- التقطير |
| Crystallization | ٢- التبلور |
| Urea fractionation | ٣- الفصل باستخدام اليوريا |
| Counter Current distributin | ٤- الفصل بمعامل التوزيع |
| Chromatographic frationation | ٥- الفصل الكروماتوجرافي |

وتعتمد طرق التقطير على الاختلاف في درجة الغليان تبعاً للاختلاف في طول السلسلة الكربونية وبالتالي يمكن فصل الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة عن تلك طويلة السلسلة الكربونية، كما تجدر الإشارة إلى عدم الاعتماد على درجة عدم التشبع في فصل مجموعة الأحماض الدهنية المتساوية في طول السلسلة، مثال ذلك لا يمكن فصل الأحماض الاستياريك $C_{18:0}$ ، الأوليك $C_{18:1}$ واللينوليك $C_{18:2}$ واللينولينيك $C_{18:3}$ عن بعضها البعض.

وتستخدم طرق التقطير Steam distillation في فصل الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة الطيارة في دهن اللبن وبعض دهون البذور، كما تفصل الأحماض الدهنية الطيارة الذائبة في الماء بطريقة ريخارت ميسيل ويعرف نسبة هذه الأحماض بـ Reichart Meissel number، بينما تسمى نسبة الأحماض الدهنية غير الذائبة في الماء بـ Polensk number كما يمكن فصل الاسترات الميثيلية للأحماض الدهنية بواسطة التقطير الجزيئي Fractional distillation تحت ضغط منخفض ودرجة حرارة.

وتعتمد طريقة التبلور Crystallization لفصل الأحماض الدهنية على أساس اختلاف الأحماض ومشتقاتها في درجة ذوبانها حيث تقل درجة ذوبان الأحماض بزيادة طول السلسلة الكربونية وبتزايد نسبة الأحماض غير المشبعة في الوضع trans أو غير المشبعة conjugated، وعلى ذلك فإن

درجة الذوبان تتأثر بثلاثة عوامل هي: (١) طول السلسلة الكربونية، (٢) موضع الرابطة الزوجية (٣) التركيب الفراغى.

وتوجد عدة طرق للتبلور منها بلورة أملاح الأحماض الرصاصية لفصل مخلوط الأحماض المشبعة وغير المشبعة، وطريقة بلورة أملاح الأحماض الليثيومية لفصل الأحماض الدهنية غير المشبعة ذات رابطة زوجية واحدة عن تلك عديدة عدم التشبع، وطريقة البلورة عند درجات حرارة منخفضة وذلك لفصل الأحماض الدهنية عالية عدم التشبع.

وتعتمد طريقة فصل الأحماض الدهنية باستخدام اليوريا على أساس أن اليوريا النقية توجد على صورة بلورات ذات شكل رباعى، ولكنها مع الأحماض الدهنية تكون بلورات منشورية سداسية ثابتة مع اليوريا، وتكون معقدات الأحماض المشبعة أكثر ثباتا من الأحماض غير المشبعة.

بينما تعتمد طرق الفصل بمعامل التوزيع على أساس أن الأحماض الدهنية تختلف فى معامل توزيعها فى مذيبات غير قابلة للامتزاج، وتكون الأحماض الدهنية الاكسوجينية أكثر ذوبانا فى المحاليل الكحولية المائية وأقل ذوبانا فى المذيبات الهيدروكربونية.

الطرق الكروماتوجرافية تعتمد على معامل توزيع الأحماض الدهنية بين طورى الوسط الثابت والوسط المتحرك وذلك من خلال الفصل بالعمود الكروماتوجرافى أو الورق الكروماتوجرافى أو الفصل على الطبقة الرقيقة باستخدام مواد ادمصاص، ويكون أساس الفصل معتمدا على خواص الامتصاص Absorption أو التوزيع partition كذلك على أساس نوع المادة المدمصة ونوع المذيبات المستخدمة فى الإزاحة elution.

بينما تعتمد طرق فصل الأحماض الدهنية بالتحليل الكروماتوجرافى الغازى على أساس أن تكون هذه الأحماض فى صورة قابلة للتطاير وذلك بإجراء عملية methylation وتكوين إسترات الأحماض الدهنية Fatty acid methyl ester ويكون أساس الفصل داخل الجهاز هو مدى تطاير وانفصال إسترات الأحماض الدهنية من العمود تبعا لنظام درجات الحرارة المستخدم وذلك اعتمادا على طول السلسلة الكربونية ودرجة عدم التشبع،

وتظهر الأحماض الدهنية على هيئة منحنيات مثلثية الشكل على الكروماتوجرام ويمكن التعرف على نوع الأحماض الدهنية بعد ذلك وحساب نسبة كل حمض دهني في العينة.

والوسط المتحرك في التحليل الكروماتوجرافي الغازي gas liquid chromatography يكون غازا خاملا (نيتروجين ارجون ايدروجين هيليوم) والوسط الثابت يكون معلقا على مادة ادمصاص مثل السيليت Cilite وتعبأ في أنبوبة طولها ٤ ١٢ قدما وقطر ٣ ٥ مم أو أنها تغطي مباشرة الجدار الداخلي لأنبوبة شعيرية طولها ٥٠ ٢٠٠ قدم، وتجرى عملية الفصل عند درجات حرارة مرتفعة وذلك بالنسبة للمركبات ذات الوزن الجزيئي المرتفع وعند درجة حرارة منخفضة في حالة فصل المركبات ذات الوزن الجزيئي المنخفض. ويعتمد الفصل على الاختلاف في معامل التوزيع لمكونات المخلوط والذي يعتمد على تطاير الأحماض وذوبانها في الوسط الثابت وكذلك الوقت الذي يأخذه الحامض للمرور خلال العمود. وتحقق العينة بعد تحويل الأحماض الدهنية إلى إسترات الميثيل لهذه الأحماض وتوجد عدة طرق لتحضير الإسترات تتلخص فيما يلي:

- ١- طريقة البورون ترائي فلوريد / ميثانول BF₃- methanol method
- ٢- طريقة حمض هيدروكلوريك / ميثانول Hcl methanol method
- ٣- طريقة حمض كبريتيك / ميثانول H₂SO₄ methanol method
- ٤- طريقة صوديوم ميثوكسيد Sodium methoxide method
- ٥- طريقة ديازوميثان Diazomethane method

وعند إجراء الفصل الكروماتوجرافي عند درجة حرارة ثابتة Isothermally تتفصل المادة بسرعة من العمود وتظهر على هيئة peaks وبرفع درجة الحرارة بمعدل ثابت خلال عملية الفصل Temperature programming تحصل على peaks ذات شكل مثالي واضحة ويتناسب شكل وحجم الـ peak تناسبا طرديا مع تركيز المركب المفصول.

وتحسب النسبة المئوية لكل مكون مفصول بالمعادلة التالية:

$$\% \text{ للمكون} = \frac{\text{مساحة كل peak} \times 100}{\text{المساحة الكلية للـ Peaks}}$$

وهناك قاعدة عامة للتعرف على نوعية الأحماض الدهنية المفصولة على الكروماتوجرام Chromatogram تتلخص فيما يلي:

١- تفصل الأحماض الدهنية قصيرة السلسلة ثم الأحماض الطويلة السلسلة بمعنى يتم فصل C_6 ثم C_8 ثم C_{10} ثم C_{12} ثم C_{14} وهكذا.

٢- فى حالة تساوى عدد ذرات السلسلة الكربونية يتم فصل الأحماض الدهنية المشبعة أولاً ثم غير المشبعة بمعنى يتم فصل $C_{12:0}$ ثم $C_{12:1}$ ، $C_{16:0}$ ثم $C_{16:1}$ ، $C_{18:0}$ ثم $C_{18:1}$ وهكذا.

٣- فى حالة فصل مخلوط الأحماض الدهنية ذات طول سلسلة كربونية متساوية ومختلفة فى درجة عدم التشبع يتم فصل الأحماض المشبعة ثم ذات رابطة زوجية واحدة ثم ذات رابطتين ثم ذات ثلاث روابط، وهكذا بمعنى يتم فصل $C_{18:0}$ ثم $C_{18:1}$ ثم $C_{18:2}$ ثم $C_{18:3}$ ثم $C_{18:4}$ وهكذا.

وباتباع القاعدة السابقة طبقاً للتسلسل السابق شرحه يمكن التعرف على الكروماتوجرام المتحصل عليه كما يلي:

١- مقارنة الكروماتوجرام للعينة المجهولة بكروماتوجرام مخلوط قياسى من الأحماض الدهنية أجرى فصله على نفس الجهاز فى نفس الوقت.

٢- حساب قيم R_f (الوقت اللازم لخروج الحمض المفصول على الكروماتوجرام) ومقارنة هذه القيم فى العينة المجهولة بما يقابلها من قيم R_f قياسية من جداول قياسية تحت نفس ظروف الجهاز .

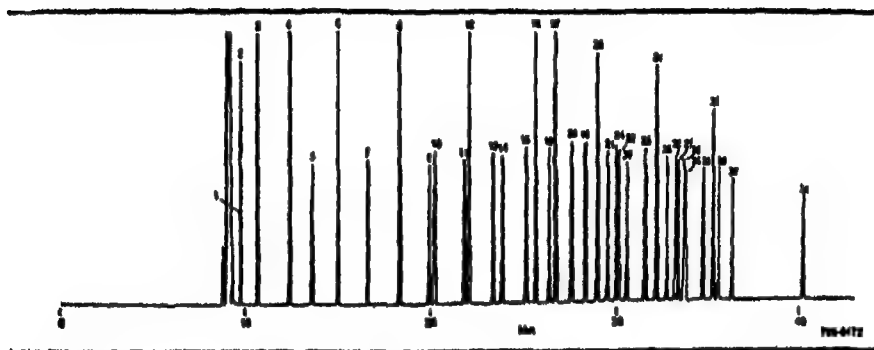
٣- لتقليل معدل الخطأ أثناء عملية الفصل يمكن حساب قيم R_f ثم يختار حمض دهنى وهو حمض الأوليك $C_{18:1}$ وهو يوجد فى جميع الزيوت والدهون حيث يتخذ كمرجع Reference وتحدد

قيمة R_f لهذا الحمض ثم ينسب قيم R_f لباقي الأحماض المفصولة على الكروماتوجرام إلى قيمة R_f للأوليك فينتج ما يعرف بقيمة RRT وجدير بالذكر فإن قيم RRT المحسوبة تكون أقل من الواحد الصحيح في حالة الأحماض الدهنية الأقل من طول السلسلة من حمض الأوليك، وتساوى قيمة أكبر من الواحد الصحيح في حالة الأحماض ذات طول سلسلة أكبر من حمض الأوليك.

ومن جداول قياسية تحت نفس ظروف الفصل الغازي يمكن مقارنة قيم RRT القياسية بما يقابلها من قيم الـ RRT لكروماتوجرام العينة المجهولة وبالتالي يمكن التعرف على نوعية الأحماض الدهنية في العينة.

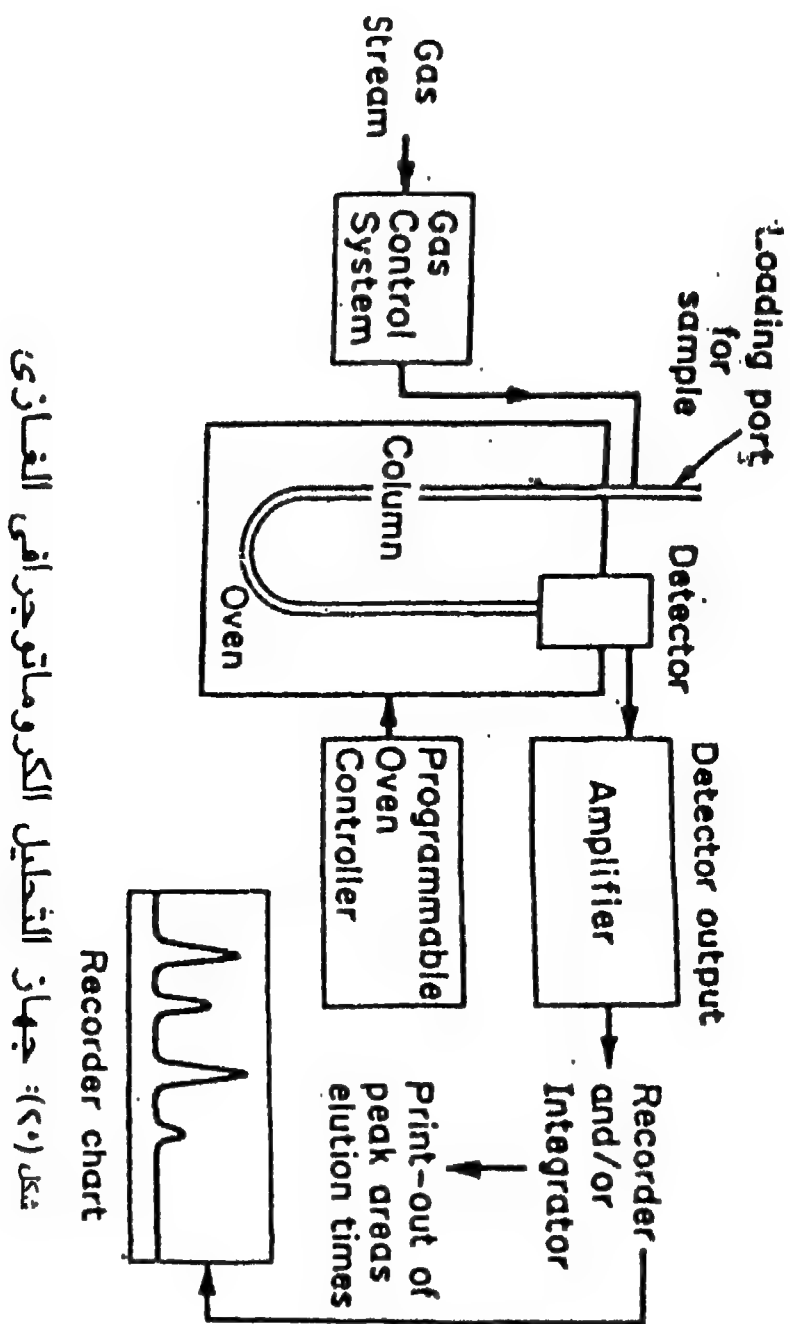
والشكل التالي رقم (١٩) يوضح كروماتوجرام لمخلوط إسترات ٣٧ حمضا دهنيا مفصولة بواسطة جهاز التحليل الكروماتوجرافي الغازي وهذا الكروماتوجرام تم تعريفه في الجدول .

كما يوضح الشكل رقم (٢٠) تركيب جهاز التحليل الكروماتوجرافي الغازي.



Peak ID	Component (Acid Methyl Esters)	Peak ID	Component (Acid Methyl Esters)
1	C4:0 (Butyric)	20	C18:2n6 (Linolelaidic)
2	C6:0 (Caproic)	21	C18:3n6 (γ-Linolenic)
3	C8:0 (Caprylic)	22	C18:3n3 (α-Linolenic)
4	C10:0 (Capric)	23	C20:0 (Arachidic)
5	C11:0 (Undecanoic)	24	C20:1n9 (cis-11-Eicosenoic)
6	C12:0 (Lauric)	25	C20:2 (cis-11, 14-Eicosadienoic)
7	C13:0 (Tridecanoic)	26	C20:3n3 (cis-6, 11, 14-Eicosatrienoic)
8	C14:0 (Myristic)	27	C20:3n3 (cis-11, 14, 17-Eicosatrienoic)
9	C14:1 (Myristoleic)	28	C20:4n6 (Arachidonic)
10	C15:0 (Pentadecanoic)	29	C20:5n3 (cis-5, 8, 11, 14, 17-Eicosapentenoic)
11	C15:1 (cis-10-Pentadecenoic)	30	C21:0 (Henicosanoic)
12	C16:0 (Palmitic)	31	C22:0 (Behenic)
13	C16:1 (Palmitoleic)	32	C22:1n9 (Behenic)
14	C17:0 (Heptadecanoic)	33	C22:2 (cis-13, 16-Docosadienoic)
15	C17:1 (cis-10-Heptadecenoic)	34	C22:5n3 (cis-4, 7, 10, 13, 16, 19-Docosa-hexaenoic)
16	C18:0 (Stearic)		
17	C18:1n7c (Oleic)	35	C23:0 (Tricosanoic)
18	C18:1n7 (Elaidic)	36	C24:0 (Lignoceric)
19	C18:2n6c (Linoleic)	37	C24:1n9 (Nervonic)

شكل (١٩): كروماتوجرام فصل إسترات الأحماض الدهنية بواسطة جهاز الغاز
كروماتوجرافي وتعريف الأحماض الدهنية المتصلة .



شكل (٢٠): جهاز التحليل الكروماتوجرافي الغازي

فصل والتعرف على مكونات الليبيدات

Separation and identification of lipid classes

تستخدم كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة Thin Layer chromatography (TLC) فى فصل مشتقات ومكونات الليبيدات lipid classes حيث يتم تجهيز ألواح الطبقة الرقيقة معمليا، يغسل اللوح الزجاجى بمذيب عضوى حتى يكون خاليا من أى آثار لزيت أو دهن ومنعا لحدوث أى تلوث أثناء عملية الفصل، ثم يوضع اللوح أفقيا ويغطى بالتساوى بمحلول مائى لمادة الادمصاص adsorbent وهى عادة السيليكاجيل Silica gel ويضاف إليها أحيانا مادة لاصقة مثل كبريتات الكالسيوم لتزيد من القوة الميكانيكية لعملية الفصل. . تترك الألواح بعد ذلك فترة حتى تجف ثم تنشط على درجة حرارة ثابتة لمدة معينة وتكون معدة لعملية الفصل.

يحدد على اللوح بطريقة ظاهرية خطى البداية Base line والنهاية front line حيث يمثل خط البداية مكان وضع العينة المراد فصلها ويمثل خط النهاية نهاية مرحلة الإزاحة Elution لمذيبات الفصل. توضع العينة فى حدود ١٠ ٥٠ ميكروجراما فى نقطة مركزة cocentrated spot على خط البداية، ثم يوضع اللوح فى الإناء الزجاجى الخاص بعملية الفصل والذى يحتوى على مخلوط مذيبات الإزاحة elution solvent (ويجب أن يكون هذا الإناء مشبعا بأبخرة المذيب)، ثم يوضع اللوح داخل الإناء ويترك فترة ٢٠ ٦٠ دقيقة حتى يحدث Development حيث يصعد المذيب وتحدث إزاحة للمكونات المفصولة، ويجب ألا تتعدى عملية الإزاحة خط النهاية وعند انتهاء عملية الإزاحة ينزع اللوح من داخل الإناء ويجرى تجفيفه على درجة حرارة الغرفة، ثم يجرى إظهار detection للمكونات المفصولة ويتم ذلك بإحدى هذه الطرق:

١- التعريض لبخار يود حيث تظهر بقع بنية بينما تظهر الأرضية ذات لون أصفر.

٢- الرش بواسطة أحماض الفوسفوريك والكبريتيك أو مخلوط حمض الكبريتيك والكروميك حيث تحرق المواد العضوية وتظهر على هيئة بقع بنية فاتحة بالتسخين.

٣- الرش باستعمال محلول كحولى من مادة 2,6 dichloro fluoreseins التى تعطى بقعا خضراء وأرضية بنفسجية اللون عند التعرض للأشعة فوق البنفسجية.

وبعد عملية الإظهار يمكن تحديد بقع المكونات المفصولة وهى تأخذ أشكالا مميزة لكل مكون عن الآخر.

وجدير بالذكر أن مخاليط المذيبات المستخدمة فى عملية الإزاحة والفصل على الطبقة الرقيقة تختلف فى نسب المذيبات المكونة لها تبعا لنوعية المذيبات ودرجة القطبية، فقد يستخدم مخلوط من:

2) : 20 : formic acid (80 : diethylether : hexane

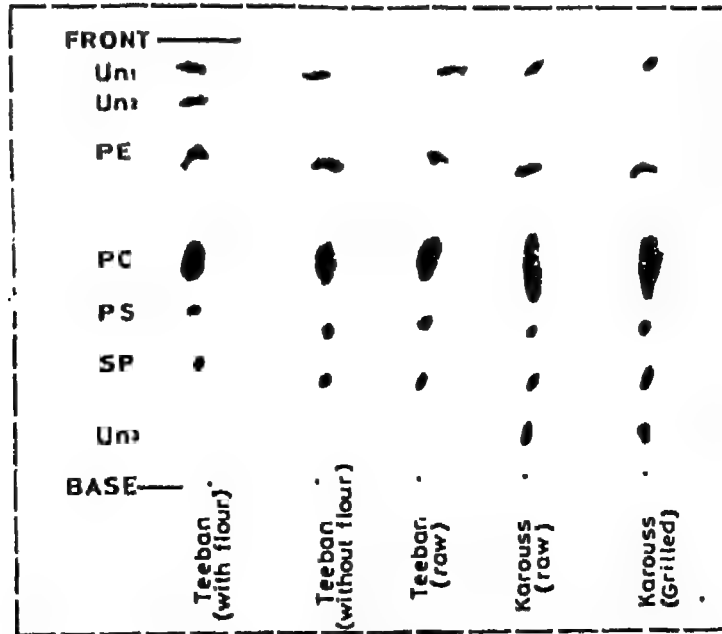
1) : 10 : acetic acid (90 : diethylether :- pet.ether

4) : 25 : water (65 : methanol :- Chloroform

وهكذا وتبعا لنوع وتركيب مخلوط مذيبات الإزاحة المستخدم تختلف قيم الـ R_F على اللوح الزجاجى للمكونات المفصولة.

والشكل رقم (٢٠) يوضح نموذج لفصل مكونات الليبيدات على الطبقة الرقيقة.

ويمكن إيجاز الطرق المختلفة لتحليل الزيوت والدهون سواء لتقدير الخواص العامة الطبيعية والكيمائية أو كشف الأكسدة وتقديرها أو تقدير مدى الثبات التأكسدى أو تحليل تركيب الزيوت والدهون أو تقدير مدى تدهور زيوت القلى على النحو التالى.



Thin layer chromatogram for phospholipid fractions of Teeban and Karouss fish .

PE=Phosphatidyl ethanolamine , PC=Phosphatidyl choline
 PS=Phosphatidyl serine , SP=Sphingomyline
 Un=Unknown .

شكل (٢١): فصل الفوسفوليبيدات علي الطبقة الرقيقة TLC في ليبيدات سمك الثعبان والقاروص .

الطرق المختلفة لتحليل الزيوت والدهون

General analysis

تحليل الخواص العامة

Refractive index, melting point, smoke point, flash point, fire point, cold test, cloud point, color, solid fat content, solid fat index, consistency, acid value, saponification value, Reichart-Meissl number, polenske number, kirschner number, unsaponifiable matter content, iodine value, viscosity.

Lipid oxidation detection

كشف وتقدير الأكسدة

Peroxide value, anisidine value, thiobarbituric acid, Hexanal, totox value.

Lipid oxidation stability

قياس ثبات الأكسدة

Schaal oven method, oil stability index (OSI), active oxygen method (AOM), oxygen bomb.

Lipid composition analysis

تحليل التركيب

Lipid classes by TLC

Fatty acid composition by GLC

Oxidized fatty acid by enzymatic-GLC method

Phospholipid fractions by TLC

Unsaponifiable matter fractions by GLC

Phospholipid fatty acids composition by TLC-GLC

Frying oil deterioration

تدهور زيوت القلي

Free fatty acids, peroxide value, iodine value, dien refractive index viscosity, color, carbonyls, TBA test, kries test, anisidine value, non-urea adduct forming esters, oxirane compounds, petroleum ether insoluble oxidized fatty acids, total polar compounds, dielectric constant, polymeric compounds, alkaline contaminant material.

طرق الكشف عن دهن الخنزير فى الأغذية ومنتجاتها

Detection of lard in food products

توجد عدة طرق للكشف عن دهن الخنزير Lard فى الأغذية ومنتجاتها، تتلخص فيما يلى:

- ١- الاختبار الاحتمالى الوصفى.
- ٢- الكشف الميكروسكوبى.
- ٣- التحليل الكروماتوجرافى للأحماض الدهنية.

أولاً: الاختبار الاحتمالى الوصفى Argentation TLC test

حيث يستخدم التحليل الكروماتوجرافى على الطبقة الرقيقة TLC باستخدام سليكاجيل مدعمة بنترات الفضة، ثم تجرى خطوات التحليل المعروفة (إزاحة بالمذيب العضوى إظهار لمناطق الفصل باستخدام الأشعة فوق البنفسجية U.V. مقارنة مناطق الفصل Bands فى العينات المختبرة).

وعند التحليل بهذه الطريقة فإن:

- ١- عينة الزيت النباتى يظهر بها ٦ مناطق فصل.
 - ٢- عينة الزيت المهدرج يظهر بها ١٠ ١٢ منطقة.
 - ٣- عينة الدهن الحيوانى البقرى يظهر بها ٣ مناطق.
 - ٤- عينة دهن الخنزير بها يظهر ١٠ ١٢ منطقة.
- ويعقب هذا الاختبار إجراء الكشف الميكروسكوبى للبلورات.

ثانياً: الكشف الميكروسكوبى Microscopic detection

حيث تذاب عينة الدهن تحت الاختبار فى مذيب عضوى (كحول إيثيل) ثم توضع فى الثلاجة فيحدث تبلور للدهن وتؤخذ عينات للفحص

الميكروسكوبى كل ربع ساعة حتى الوصول إلى نقطة انصهار melting point فى مدى ٣٧ ٤٠.

وعيب هذه الطريقة هو تشابه شكل البلورات لدهن الخنزير مع شكل بلورات الزيوت المهدرجة نتيجة لظروف الضغط والحرارة، وهذا يقلل من الاعتماد على هذا الاختبار لكشف دهن الخنزير.

ثالثا: التحليل الكروماتوجرافى للأحماض الدهنية

Chromatographic analysis

وهنا يتم تحليل الأحماض الدهنية فى كل من الجليسيريدات الثلاثية Triglycerides وفى البيتا مونوجليسيريد B- mono glycerides حيث لوحظ بالتحليل أن دهن الخنزير يحتوى على نسبة عالية من الحمض الدهنى البالميتيك $C_{16:0}$ فى البيتا مونوجليسيريد.

ويتم الإجراء بعملية فصل الجليسيريدات الثلاثية على العمود الكروماتوجرافى المعبأ بمادة السليكاجيل، ثم يتم تحليل الأحماض الدهنية فى جزء الجليسيريدات الثلاثية المفصولة وذلك بواسطة جهاز التحليل الكروماتوجرافى الغازى gas liquid chromatography.

يؤخذ جزء آخر من الجليسيريات الثلاثية المفصولة كروماتوجرافيا ويجرى عليها تحليل إنزيمى بواسطة إنزيم ليبيز البنكرياس Enzymatic hydrolysis by pancreatic lipases وهذا الإنزيم متخصص فى تحليل الرابطة α ، α فى التراى جليسيريد وليس له تأثير على الرابطة B وبالتالى يكون ناتج التحليل مركب البيتا مونوجليسيريد. ثم يجرى فصل لهذا المركب بواسطة طريقة التحليل على الطبقة الرقيقة TLC، ثم يذاب هذا المركب بعد فصله، ثم يجرى تحليل الأحماض الدهنية فى البيتامونوجليسيريد المفصول بواسطة التحليل الكروماتوجرافى الغازى. وهناك معادلات يمكن استخدامها للحكم على العينة المختبرة واكتشاف حالات الغش من عدمه:

- ١- إذا كانت $\frac{C16.BMG}{C16.TG}$ أكبر من ٠,٥ تعنى أن العينة مغشوشة بدهن الخنزير بما يعادل ٥% أو أكثر
- ٢- إذا كانت $\frac{C16.BMG}{C18.BMG}$ تساوى ١-٢,٧ تكون العينة مغشوشة
- ٣- إذا كانت $\frac{\%Saturated\ acid}{\%Unsaturated\ acid}$ فى عينة الـ BMG تساوى ٠,٢-٠,٦ تكون العينة مغشوشة بدهن خنزير
- ٤- إذا كانت $\frac{\%Unsaturated\ acid\ (BMG)}{\%Unsaturated\ acids\ (TG)}$ تساوى ٠,٩٥ فأقل تكون العينة مغشوشة

زيوت القلى Frying oils

إن عمليات قلى الأغذية تلقى اهتمام المختصين فى مجال الأغذية وتصنيعها نظرا للتغيرات التى تحدث فى زيوت ودهون القلى والتى لها تأثير على خواص وجودة الأغذية المقلية، هذا الاهتمام يتلاقى فى اعتبارين مهمين هما:

- ١- الاهتمام بالقيمة الغذائية للمنتج وجودته مع درجة الأمان للأغذية المقلية ذلك أنه من المحتمل تكوين مواد سامة أو ضارة كنتيجة لتعرض الزيت أو الدهن للحرارة والأكسجين.
- ٢- التغيرات التى تحدث فى وسط القلى والتى تؤثر على الجودة الحسية للزيت أو الدهن وكذلك الأغذية المقلية فيه.

ويحدث عدد من التغيرات والتأثيرات فى الزيوت أو الدهون أثناء عملية التسخين فى القلى العميق تتداخل فيها تأثيرات حرارية وتفاعلات أكسدة وتتلخص هذه التأثيرات فى:

التحلل Hydrolysis، الأكسدة Oxidation، البلمرة Polymerization، تكوين اللون Color formation، زيادة اللزوجة Increased viscosity، تغيرات فى الطعم والرائحة Changes in odor taste and flavour.

ومن هذا فإن الدراسات البحثية لا تزال تثير التساؤل عن درجات الأمان للزيوت والدهون المسخنة وما مدى تأثير التسخين فى هدم مكونات الزيت أو الدهن وإنتاج مركبات ذات خواص وصفات مضادة تغذوية. هذه المركبات قد تكون مثبطات إنزيمية هادمة للفيتامينات نواتج أكسدة مركبات مثيرة للمعدة والأمعاء علاوة على أن التسخين الزائد يهدم الخواص الحسية للأغذية المقلية من نكهة لون رائحة قوام مظهر عام، مما يؤثر على مدى القابلية للمستهلك بالنسبة لهذه الأغذية المقلية. وتعتمد التفاعلات الكيميائية فى مداها على ظروف عملية القلى خاصة درجة حرارة القلى مدة القلى مدى التعرض للأكسوجين نوع المادة الغذائية المراد قليها إعداد المادة الغذائية لعملية القلى مثل تغطيتها بمواد تغطية (بقسمات)، محتواها من الرطوبة. وجدير بالذكر فإنه يجب استبعاد أو تغيير زيت القلى فى الحالات الآتية:

١- زيادة مدة القلى مما يسبب تكون رغوة متزايدة.

٢- ميل زيت القلى إلى التسخين الزائد.

٣- ظهور نكهة ورائحة غير مرغوبة.

٤- ظهور لون داكن فى الزيت.

وتجدر الإشارة إلى أن عملية قلى الأغذية تتداخل فيها عمليتا نقل الكتلة mass transfere والانتقال الحرارى Heat transfer، فالرطوبة الموجودة بالمادة الغذائية يحدث لها هجرة من داخل المادة الغذائية إلى الجدار وتنفذ من السطح الخارجى للمادة الغذائية نتيجة التسخين والتجفيف بالحرارة. وقد استخدم اصطلاح pumping of water أى دفع الرطوبة وإنه من

المناسب استخدام حسابات انتقال الكتلة لا اشتقاق الظاهرة الأولية لكل الأغذية والتي تعتمد على أساس معدل فقد الرطوبة بالإضافة إلى السهولة النسبية لهجرة الرطوبة أثناء تجفيف النسيج الأسفنجي ومن الجدر للمادة الغذائية هذه الظواهر تفسر امتصاص المادة الغذائية لزيت القلى خلال النسيج الأسفنجي محل الرطوبة المفقودة. وتلعب الرطوبة عدة أدوار فى الانتقال الحرارى فهى تحمل الطاقة الحرارية من زيت القلى الساخن إلى الغذاء المحيط.

ولقد فسرت الدراسات البحثية للعالم Morton عام ١٩٧٧ التأثيرات والتفاعلات غير المرغوبة وكذا التغيرات المرئية ذلك أن وجود الرطوبة بالمادة الغذائية وعند إجراء القلى وتساقط المادة الغذائية فى زيت القلى يحدث تحلل للجليسيريدات الثلاثية إلى جليسيريدات ثنائية وأحادية، وتتفرد الأحماض الدهنية الحرة free fatty acids، كما أنه يمكن بتأثير الحرارة والأكسوجين تأكسد الدهون وتكون هيدروأوكسيد وأحماض دهنية وكيونات، وهذه المركبات تتكسر إلى مركبات صغيرة، كما يحدث لبعض نواتج الأكسدة أن تفقد مع البخار المتكون أثناء القلى، فى حين أن الجزء الآخر غير المتطاير لنواتج الأكسدة يتبقى فى القلاية مشجعا حدوث عمليات أكسدة جديدة للزيت، وتزداد معدلات الأكسدة بارتفاع درجة حرارة القلى، كما توجد عوامل أخرى بجانب الحرارة والأكسوجين تؤثر على معدل الأكسدة، وهذه تشمل:

- ١- مساحة سطح الزيت المعرض للأكسوجين.
- ٢- مدى وجود معادن تشجع عملية الأكسدة مثل النحاس.
- ٣- مدى وجود مضادات أكسدة تتحمل درجات الحرارة العالية مثل مثيل سيليكون Methyle silicone والتي تقاوم الأكسدة.
- ٤- جودة زيوت القلى المستخدمة.
- ٥- معدل استبدال زيت القلى بزيت طازج.

وجدير بالذكر أنه لى يبقى مستوى أكسدة زيت القلى عند أقل معدل فإنه من المهم استخدام زيت قلى عالى الجودة حفظ درجة حرارة القلى منخفضة ما أمكن متابعة معدل استبدال زيت القلى بزيت طازج تجنب

تلوث الأوانى المستخدمة فى القلى بالمعادن ترشيح الزيت والتخلص المنتظم من بقايا الغذاء المقلّى.

الأكسدة المتزايدة غالباً ما تكون مصحوبة بحدوث عملية بلمرة polymerization وعند تسخين الزيوت أو الدهون أثناء عملية القلى العميق فإن نواتج هدم مختلفة تتكون، وبعض هذه النواتج تكون متطايرة volatile ولها استجابة نسبية فى تكوين البوليمر، وهذه المركبات المتطايرة تشمل البيروكسيدات الجليسريدات الأحادية الجليسريدات الثنائية الألدهيدات الكيتونات الأحماض الكربوكسيلية بينما الجزء الآخر من نواتج الهدم يكون فى صورة غير متطايرة non volatile وهذه تشمل المركبات القطبية الأحماض الدهنية الأحادية المحقة وغير الحلقية ومركبات أخرى مرتفعة الوزن الجزيئى، وهذه المركبات تتفاعل وتكون مركبات عالية الوزن الجزيئى (بوليمرات) مثل الصمغ والتي تظهر عادة على جوانب القلايات كذلك يؤدى تكوين البوليمر إلى حدوث الرغوة والتي تظهر فى صورة فقاعات تتصاعد ببطء إلى جوانب القلاية، وفى حالة زيادة هذه الرغوة يجب استبعاد زيت القلى لأنه أصبح غير صالح لعملية القلى ويصبح ضار بالصحة. ويتوقف تفاعل رطوبة المادة الغذائية مع زيت القلى على عدة عوامل:

- ١- كمية الرطوبة المتحررة إلى زيت القلى من المادة الغذائية. حيث يزداد معدل تحلل الزيت بزيادة كمية الرطوبة.
- ٢- درجة حرارة القلى حيث يزداد معدل انفراد الأحماض الدهنية الحرة بزيادة درجة الحرارة أثناء عملية القلى.
- ٣- معدل استبدال الزيت، حيث يقل معدل انفراد الأحماض الدهنية الحرة بزيادة معدل استبدال زيت القلى بأخر طازج.
- ٤- عدد مرات تسخين وتبريد زيت القلى.
- ٥- كمية بقايا الأغذية المراد قليها والمتبقية فى زيت القلى بعد انتهاء عملية القلى.

ومن المعروف أن الأغذية تحتوى على سكريات نشويات بروتينات فوسفات مركبات كبريتية معادن والتي تتجمع فى

زيوت القلى أثناء عملية قلى الأغذية، ويتغير اللون إما نتيجة التأثير الحرارى أو تفاعل هذه المكونات مع زيت القلى مما يسبب اغمقاق اللون. وبتوالى عملية القلى وتغير لون الزيت يتبع ذلك تغير لون المواد الغذائية المقلية، كما أن الغذاء المقلى يأخذ مظهرا غير مرغوب ولونا باهتا وغير متساو فى المادة الغذائية، ويختلف معدل تكوين اللون باختلاف نوع المادة الغذائية فى عملية القلى، فمثلا قلى البطاطس يقل فيها معدل التلون عن قلى الدجاج نظرا لأن الدجاج يحتوى على بروتينات تسرع من معدل التفاعل والتلون بالمقارنة بالبطاطس التى تحتوى على نشاء، كذلك تغطية المادة الغذائية عند القلى يشجع من التلون والذى يتغير إلى اللون البنى.

وجدير بالذكر فإن زيادة معدل استبدال زيت القلى بزيت طازج يقلل من التلون.

طرق تقدير جودة زيوت القلى

لقد بذلت جهود كثيرة من الباحثين لدراسة التغيرات التى تحدث أثناء عملية القلى للأغذية وتقدير جودة كل من زيوت القلى والأغذية المقلية، حيث تم وضع عدة طرق فى هذا المجال كذلك دراسة تأثير طريقة القلى المستمر والمتقطع (دفعات)، وكذا تأثير نوع الزيت ودرجة الحرارة وتأثير مضادات الأكسدة كمواد مضافة لتحسين درجة ثبات الزيت المستخدم فى القلى ضد عمليات الأكسدة .

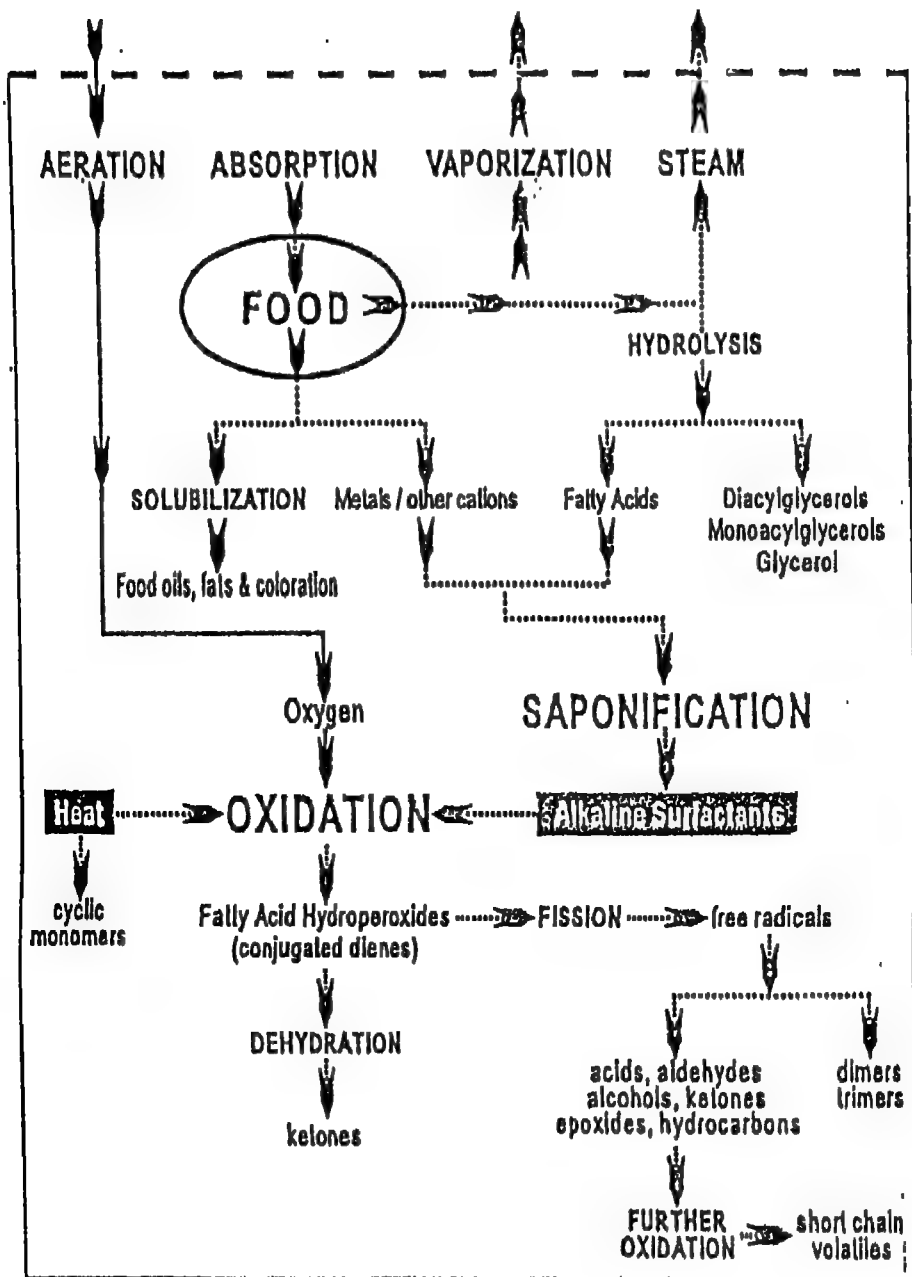
وكما ذكر فيما قبل إن بعض نواتج الهدم بتأثير عملية القلى تكون عبارة عن مركبات متطايرة والتى تتصف بما يلى:

١- إن هذه المركبات دلالة على التفاعلات الكيميائية التى تحدث أثناء عملية القلى مثل الأكسدة الحرارية والأكسدة الذاتية.

٢- إن هذه المركبات تستنشق بواسطة العامل الذى يقوم بعملية القلى.

٣- بعض هذه المركبات تظل فى زيت القلى ويمتصها الغذاء.

٤- إن هذه المركبات تؤثر على الرائحة والنكهة للغذاء المقلى وبالتالي تؤثر على الخواص الحسية ومدى القبول العام له.



شكل (٢٢): التفاعلات التي تحدث أثناء عملية قلي الاغذية

ثانياً: تقدير الأحماض الدهنية ذات الروابط المتبادلة على السلسلة

عندما تتأكسد الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع فإنه يحدث هجرة للروابط الزوجية وتنتج أحماض دهنية متبادلة الروابط يمكن تقديرها بواسطة القياس فى مجال الأشعة فوق البنفسجية على طول موجى ٢٣٢، ومن الملاحظ أن قيمة الامتصاص تزداد فى البداية ثم باستمرار. عملية القلى تثبت القيمة، وهذا مرتبط بالتوازن أو الاتزان فى معدل تكوين الأحماض الدهنية زوجية الروابط و المتبادلة مع معدل تكوين البوليمر المتكونة من تفاعل ديلز ألدر .

ويعتبر هذا القياس مفيداً فى تقدير التأثير السيئ للحرارة على الأحماض الدهنية عديدة عدم التشبع للزيوت ولكنه أقل ملائمة للدهون التى تتصف بانخفاض صفة عدم التشبع.

ثالثاً: تقدير نسبة الأحماض الدهنية $C_{16:0}$: $C_{18:2}$

يستم تحليل الأحماض الدهنية لزيت القلى خلال عمليات القلى وتسجل التغيرات الحادثة فى تركيب الأحماض الدهنية. ويلاحظ الارتفاع النسبى للأحماض الدهنية المشبعة وانخفاض نسبة أحماض اللينوليك واللينولينيك مع انخفاض نسبة الحمض ك ١٨ : ٢ (اللينوليك) بمتسوى أقل نسبياً بمقدار ٧ ١١% بالمقارنة بالانخفاض فى مستوى اللينولينيك الذى يصل إلى ٢٧ ٤٦%. ويعطى تقدير نسبة ك ١٨ : ٢ إلى ك ١٦ : صفر علاقة جيدة عن تأثير التسخين على زيت القلى بالمقارنة مع نتائج الاختبارات الأخرى.

رابعاً: تقدير الثابت الكهربى Delectric constant

وهو اختبار سريع التقدير لدرجة هدم زيوت القلى خلال عملية قلى الأغذية. حيث مع عملية القلى يزداد رقم الجزئيات القطبية والتى تزيد مباشرة قيمة الثابت الكهربى، والاختبار مفيد ولكن يعاب عليه أن القيم وأداء الجهاز يتأثر بعدة عوامل خارجية مثل نسبة الرطوبة أو الدهن المستخلص من المادة الغذائية والمقلىة، كما أن الزيوت الطازجة تختلف فى قيمة الثابت الكهربى، ولهذا فإنه يجب مراعاة معايرة الجهاز فى كل مرة تشغيل، وعموماً فإن الأحماض الدهنية عالية درجة التشبع لها قيمة ثابت كهربى أقل

عن تلك عالية عدم التشبع. وهناك جهاز (FOS) Food oil sensor والذي يقوم بتقدير قيمة الثابت الكهربى فى زيوت ودهون القلى بالنسبة لمثيلتها الطازجة. ولقد اقترح أن قيمة ϵ لقراءة جهاز FOS يجب عندها أن يستبعد الزيت أو الدهن من عملية القلى.

خامسا: اختبار RAU - Test

هذا الاختبار قامت بتصميمه شركة I.L.Merle الألمانية تحت اسم اختبار 'Test xilrit' وهو اختبار لوني يستخدم فيه جوهر كشاف يتفاعل مع المواد المتأكسدة فى عينة الزيت أو الدهن وتطور اللون فى العينة المختبرة يمكن مفارنته بأربعة مستويات لونية على النحو الآتى:

عينة جيدة لا زالت العينة جيدة عينة متوسطة الجودة عينة مرفوضة.

والعيب الوحيد لهذه الطريقة أنها تحتاج لمخلوط مذيبات عضوية قابلة للاشتعال مما تكون مصدر خطورة إذا أجريت التجربة بجوار القلاية.

سادسا: اختبار الـ Pritest

هذا الاختبار لوني حساس لمجاميع الكربونيل ويقارن لون العينة المختبرة بثلاث درجات ألوان قياسية على النحو الآتى:

عينة جيدة مقبولة عينة متوسطة عينة مرفوضة.

سابعا: اختبار Spot - Test

هذا الاختبار لوني قام بوصفه العالم Gray & Roherm عام ١٩٨١ ولإجراء هذه الطريقة بوضع نقطة زيت مختبر على شريحة زجاجية عليها طبقة سليكاجيل محتوية على دليل بروموكريزول جرين كدليل حموضة وقلوية، وهذا الاختبار يختبر محتوى الأحماض الدهنية الحرة فى عينة الزيت كدلالة على التزنخ التحللى وتدرج ألوان الدليل من الأزرق الأخضر الأصفر. كدلالة على درجة الـ pH أى مدى تكون الحموضة الناشئة عن تحرر الأحماض الدهنية الحرة.

ثامنا: تقدير البوليمر Polymers

استخدمت طريقة ptal , peled عام ١٩٧٥ مع بعض التعديلات البسيطة وتتلخص الطريقة فيما يلي:

يضاف ١ جرام زيت إلى ١٢٥ مل ميثانول يحتوى على ١% حمض كبريتيك. يسخن المخلوط للغليان باستخدام مكثف عاكس لمدة ٢ ساعة ثم يبرد لدرجة حرارة الغرفة. يرشح بعد ذلك ثم تغسل ورقة الترشيح بواسطة الميثانول حتى إزالة اثار حمض الكبريتيك. تذاب المركبات الغير قابلة للذوبان والموجودة على ورقة الترشيح بواسطة ٢٥ مل بتروليوم ايثير، ثم تنقل إلى دورق سابق وزنه ثم يبخر المذيب فى تيار من النيتروجين حتى ثبات الوزن ويقدر وزن البوليمر بعد ذلك وحساب النسبة المئوية.

تاسعا: تقدير المواد القلوية الملوثة

Alkaline contaminant Materials (ACM)

وفيهما يجرى تحليل على العمود الكروماتوجرافى سليكاجيل لفصل المواد عالية القطبية والتي تتضمن مركبات ACM باستخدام الميثانول ثم يبخر المذيب فيتبقى ACM فى قاع الدورق جافا، يتم غسل ACM بنسبة ١ : ١ اسيتون وتتدرج الألوان من الأخضر إلى الأزرق اعتمادا على تركيز الـ ACM. يتم بعد ذلك تقدير نسبة ACM وغسل هذه المركبات باستخدام الاسيتون ثم يتم التبخير على لوح من بروميد البوتاسيوم وناتج الإظهار هو صابون مثل صوديوم أوليات. ولقد وجد أن نسبة ٤٣ جزءا فى المليون من ACM يستبعد عندها الزيت من عملية القلى.

الفيتامينات فى الأغذية Vitamins

الفيتامينات مركبات منخفضة الوزن الجزيئى نسبيا توجد فى الأغذية بتركيزات صغيرة يحتاجها جسم الإنسان بمستويات قليلة حيث إنها تلعب دورا هاما فى أنشطة الجسم وتقوم بوظائف حيوية مهمة. ولا يستطيع جسم الإنسان أن يكون معظم الفيتامينات ولذا فإنه يحصل عليها من الغذاء على أن يتم تعويض النقص عن طريق مركبات الفيتامينات.

وجدير بالذكر فإنه عند نقص مستوى أى فيتامين بالجسم يؤدي ذلك إلى ظهور حالات مرضية، فيؤدي نقص فيتامين ج إلى الإصابة بالإسقربوط Scurvy بينما نقص فيتامين النياسين يؤدي إلى البلاجرا Pellagra ونقص فيتامين د يؤدي إلى لين العظام، وهكذا الفيتامينات تعمل كعوامل نمو ويعبر مستوى الفيتامينات فى الأغذية المختلفة عن القيمة الغذائية ومدى استيفاء تلك الأغذية الاحتياجات المطلوبة من هذه الفيتامينات.

كما توجد بعض الفيتامينات فى الأغذية بصور أولية ليست بفيتامينات وإنما تتحول داخل جسم الإنسان إلى فيتامينات، ومثال ذلك الكاروتينات التى تتحول إلى فيتامين أ. تسمى هذه الصور الأولية بـ Provitamins.

وتقوم بعض الفيتامينات كمكونات لمزائج الإنزيمات Coenzymes تلعب دورا مهما فى عمليات التمثيل الغذائى كما يتأثر العديد من الفيتامينات بكثير من المعاملات التكنولوجية والتخزين مثل تأثير الحموضة والـ pH والأكسوجين الضوء الحرارة.

وجدير بالإشارة إلى أن تناول الفيتامينات بجرعات تزيد عن الحاجة تؤدي إلى ظهور أعراض سمية على جسم الإنسان.

وتقسم الفيتامينات إلى مجموعتين من حيث قابليتها للذوبان هما:

المجموعة الأولى:

مجموعة الفيتامينات القابلة للذوبان في الماء Water soluble vitamins

وتشمل فيتامين ج أو حمض الأسكوربيك Ascorbic acid
ومجموعة فيتامينات ب المركبة وتشمل فيتامين ب₁ Vitamin B₁ أى
الثيامين Thiamin فيتامين ب₂ Vitamin B₂ أى الريبوفلافين
Riboflavin فيتامين ب₆ Vitamin B₆ أى البيريدوكسين pyridoxine
النياسين Niacin فيتامين ب₁₂ vitamin B₁₂ أى السيانيوكوبلامين
Cyanocobalamine حمض الفوليك Folic acid أى الفولاسين Polacin
حمض البانتوثيك pantothenic acid البيوتين Biotin.

المجموعة الثانية:

مجموعة الفيتامينات القابلة للذوبان في الدهون Fat soluble vitamin

وتشمل فيتامين "أ" vitamin A أى الريتينول Retinol فيتامين د
vitamin D فيتامين هـ vitamin E أى التوكوفيرول Tocopherols
فيتامين ك vitamin K.

والجدول رقم (٥٠) يوضح محتوى بعض الأغذية ومنتجاتها من
الفيتامينات. كما أن الجدول رقم (٥١، ٥٢) يبين الاحتياجات اليومية من
الفيتامينات فى المراحل العمرية المختلفة، بينما الجدول رقم (٥٣) يوضح
الخواص الفيزيائية للفيتامينات المختلفة.

ثبات الفيتامينات vitamin stability

من الأمور المهمة لاستخدام الفيتامينات كمضافات لتدعيم الأغذية يجب
الإلمام بمدى تأثير الفيتامينات بالظروف المختلفة المحيطة بتصنيع وتخزين
الأغذية، وعموما فإن الفيتامينات القابلة للذوبان فى الماء تعتبر أقل ثباتا
بالنسبة للأكسدة والعوامل المسببة، ولذا لا بد من عدم تعرضها للحرارة
الأكسوجين أيونات المعادن الأشعة فوق البنفسجية، كما تستخدم المواد

المضادة للأكسدة لهذا الغرض لحماية الفيتامينات من الأكسدة. وتعتبر فيتامينات A، B₁ أكثر ثباتاً.

ويوضح الجدول رقم (٥٤) درجة ثبات الفيتامينات المختلفة في الظروف المختلفة لتصنيع وتخزين الأغذية.

كما يوضح جدول رقم (٥٥) مقدار الفقد في المحتوى من الفيتامينات المختلفة في بعض الأغذية كنتيجة لتأثير عملية التعليب *canning*.

ويشير الجدول رقم (٥٦) إلى تأثير العمليات التكنولوجية المختلفة في تصنيع وطهي الأغذية على ثبات الفيتامينات.

جدول (٥٠): محتوى بعض الأغذية من الفيتامينات

Food product	Carotene mg	A mg	D ug	E mg	K mg	B ₁ mg	B ₂ mg	NAM mg	PAN mg	B ₆ mg	B ₁₂ ug	FOL ug	B ₁₂ ug	C Mg
Milk and milk products														
Bovine milk, raw	0.018	0.030	0.06	0.09		0.04	0.18	0.09	0.35	0.05		3.5	6.0	1.7
Human milk	0.024	0.054	0.05	0.52	0.003	0.02	0.04	0.17	0.21	0.01		0.6	5.0	4.4
Butter	0.38	0.59	1.3	2.2	0.06	0.005	0.02	0.03	0.05	0.005				0.2
Cheese														
Camembert (60% fat)		0.63				0.04	0.37	1.18	0.7	0.2		2.8		
Camembert (30% fat)	0.1	0.2	0.17	0.30		0.05	0.67	1.2	0.9	0.3		5.0	66	3.1
Eggs														
Chicken egg yolk		1.12		3.0		0.29	0.40	0.07	3.7	0.3		50	130	2.0
Chicken egg white						0.02	0.32	0.09	0.14	0.012		7	16	0.1
Meat and meat products														
Beef, whole carcass, lean		3.92	0.33	1.2	0.15	0.08	0.18	4.9	7.9	0.5		80	20	1.3
Calf liver		11.6	1.3	0.4		0.28	2.61	15.0	7.2	0.9		240	60	35
Chicken liver						0.32	2.49	11.6		0.8		380	20	28
Fish and fish products														
Herring		0.04	30	1.5		0.04	0.22	3.8	0.9	0.5		4.5	5	8.5
Bel		0.98	13	8		0.18	0.32	2.6	0.3			13	1	0.5
Cod-liver oil		30	330	3.26										1.8
Cereals and cereal products														
Wheat, whole kernel	0.02			3.2		0.48	0.14	5.1	1.2	0.4		6	49	
Wheat flour, type 405				2.3		0.06	0.03	0.7	0.2	0.2		1.5	10	
Wheat germ				27.6	0.35	2.01	0.72	4.5	1.0	3.3		17	520	
Wheat gluten				9.1	0.08	0.65	0.51	17.7	2.5	2.5		44	400	
Rye whole kernel				3.8		0.35	0.17	1.8	1.5	0.3		4.6	42	
Corn whole kernel	0.37			5.8	0.04	0.36	0.20	1.5	0.7	0.4		6	26	
Oat flakes				3.7		0.59	0.15	1.0	1.1	0.16		20	24	
Rice, unpolished				4.5		0.41	0.09	5.2	1.7	0.68		12	16	
Rice, polished				0.4		0.06	0.03	1.3	0.6	0.15		29		

تابع جدول (د) : محتوى بعض "الفاكهة من الفوسفات"

Food product	Carb- hydrate	A mg	D mg	E mg	K mg	B mg	B ₂ mg	NAF mg	PAN mg	B ₆ mg	B ₁₂ mg	PAH mg	PAH mg	B ₁₂ mg	C mg
Vegetables															
Watercress	2.5					0.06	0.17	0.7							2.5
Marigolds, yellow	0.0		1.04	0.0	0.2	0.1	0.44	5.2	2.1	0.07		2.0			4.0
Cherry	1.29					0.05	0.03	0.24				0.05			10.2
Eradine	1.14					0.05	0.12	0.4							0.4
	1.9					0.07	0.08	0.4							2.5
Kale	4.1					0.1	0.25	2.1		0.3		0.5			1.5
Produce	0.0					0.11	0.5	1.2	0.4	0.2		0.4			1.1
Kohlrabi	0.2					0.15	0.05	1.8	0.1	0.1		0.4			0.5
Head lettuce	0.5					0.06	0.08	0.3	0.1	0.09		1.9			1.2
Leafy, dried	0.1					0.43	0.26	2.2	1.4	0.6		5			1.1
Carrots	1.2					0.07	0.05	0.6	0.5	0.1		0.4			1.4
Brussels sprouts	0.4					0.11	0.14	0.7	0.3	0.3		0.4			5.2
Spinach	4.2					0.11	0.23	0.6	0.3	0.22		6.9			24.1
Tomatoes	0.12					0.06	0.04	0.5	0.3	0.1		4			4.8
White cabbage	0.04					0.05	0.04	0.3	0.3	0.1		20			
Fruits															
Orange	0.09					0.08	0.04	0.3	0.2	0.05		2.3			5.0
Apricot	1.8					0.04	0.05	0.8	0.3	0.1		4			9.4
Strawberry	0.05					0.03	0.05	0.5	0.3	0.06		4			6.4
Grapefruit	0.02					0.05	0.02	0.24	0.25	0.03		0.4			4.4
Rose hips															1.250
Red currants	0.04					0.04	0.03	0.23	0.06	0.05		2.6			3.6
Black currants	0.14					0.05	0.04	0.38	0.4	0.08		2.4			1.1
Plums	0.2					0.07	0.04	0.4	0.2	0.05		0.1			5.4
Sea buckhorn	1.5					0.05	0.21	0.3	0.2	0.11		3.3			4.50

Beitz and Grosch (1999) : مصدر

جدول (٥١): الاحتياجات اليومية من الفيتامينات القابلة للذوبان في الدهون

Age (years) or condition	Vitamin A (ug)	Vitamin D (ug)	Vitamin E (ug)	Vitamin K (ug)	Vitamin C (mg)
Infants					
0-0.5	375	7.5	3	5	30
0.5-1	375	10	4	10	35
Children					
1-3	400	10	6	15	40
4-6	500	10	7	20	45
7-10	700	10	7	30	45
Males					
11-14	1000	10	10	45	50
15-18	1000	10	10	65	60
19-24	1000	10	10	70	60
25-50	1000	5	10	80	60
51+	1000	5	10	80	60
Females					
11-14	800	10	8	45	50
15-18	800	10	8	55	60
19-24	800	10	8	60	60
25-50	800	5	8	65	60
51+	800	5	8	65	60
Pregnant	800	10	10	65	70
Lactating					
0-6 months	1300	10	12	65	95
6-12 months	1200	10	11	65	90

المصدر: Lund (1988)

جدول (٥٢): الاحتياجات اليومية من الفيتامينات القابلة للذوبان في الماء

Age (years) or condition	Thiamin (mg)	Riboflavin (mg)	Niacin (mg)	Vitamin B ₆ (mg)	Folate (ug)	Vitamin B ₁₂ (ug)
Infants						
0-0.5	0.3	0.4	5	0.1	25	0.3
0.5-1	0.4	0.5	6	0.6	35	0.5
Children						
1-3	0.7	0.8	9	1.0	50	0.7
4-6	0.9	1.1	12	1.1	75	1.0
7-10	1.0	1.2	13	1.4	100	1.4
Males						
11-14	1.3	1.5	17	1.7	150	2.0
15-18	1.5	1.8	20	2.0	200	2.0
19-24	1.5	1.7	19	2.0	200	2.0
25-34	1.5	1.7	19	2.0	200	2.0
35+	1.2	1.4	15	2.0	200	2.0
Females						
11-14	1.1	1.3	15	1.4	150	2.0
15-18	1.1	1.3	15	1.5	180	2.0
19-24	1.1	1.3	15	1.6	180	2.0
25-34	1.1	1.3	15	1.6	180	2.0
35+	1.0	1.2	13	1.6	180	2.0
Pregnant	1.5	1.6	17	2.2	400	2.2
Lactating						
0-6 months	1.6	1.8	20	2.1	280	2.6
6-12 months	1.6	1.7	20	2.1	280	2.6

المصدر: Lund (1988).

جول (٥٢) الفواض تغزيفية لافيفوفات

Vitamin	Vitamins	MW	Solubility		Absorption Maximum (nm)	Melting point (°C)	Color/Form
			Org.	H ₂ O			
Vitamin A	Retinol; Retinyl Resinate acid	286.4 284.4 300.4	+	-	325 373 351	62-64 61-64 150-152	Yellow crystals Orange crystals Yellow crystals
Vitamin D	Vitamin D ₂ Vitamin D ₃	396.6 384.6	-	sl	265 265	115-118 54-55	White crystals White crystals
Vitamin E	<i>α</i> -Tocopherol <i>γ</i> -Tocopherol	430.7 416.7	-	-	294 298	25 24	Yellow crystals Yellow oil
Vitamin K	Vitamin K ₁ Vitamin K ₂	450.7 549.2	-	-	342, 348, 360, 325 348, 348, 361, 370, 325, 328	54	Yellow oil Yellow crystals
Vitamin C	Vitamin K ₃ Ergo acid Sodium salt	176.2 176.1 195.1	-	-	325 345 245	105-107 100-102 215	Yellow crystals White crystals White crystals
Thiamin	Desoxythiome Hydroxythiome Monothiolate	562.7 537.3 527.4	-	< 1000 2	245 196-200 275	177 196-200 275	Yellow crystals White crystals White crystals
Riboflavin		567.4	-	0.33	270, 225, 266, 371, 444, 475	275	Orange-yellow crystals
Niacin	Nicotinic acid Nicotinamide	123.1 123.1	-	15 1000	265 265	237 128-131	White crystals White crystals
Vitamin B ₆	Pyridoxal Pyridoxal-HCl	167.2 205.6	-	500 270	293 255, 226	165 160	White crystals White crystals
Biotin	d-Biotin	144.3	-	0.4		167	White crystals
Pantothenic acid	Free acid Calcium salt	219.2 176.5	-	vs 356		195	Clear oil White crystals
Folate	Monoglutamate	441.1	-	0.0016	256, 283, 365	250	Orange-yellow crystals
Vitamin B ₁₂	Cyanocobalamin	1355.4	-	12.5	278, 361, 550	>300	Red crystals

منعبر 1985

جدول (٥٤): ثَبَاتِ الْقِيَمَاتِ

Vitamin	Vitamin	Unstable to:					To enhance stability
		UV	Heat	O ₂	Acid	Base	
Vitamin A	Retinol Retinal Retinoic acid Dehydretinol Retinyl esters	+		+	+	+	Keep in the dark, sealed Keep sealed Good stability Good sealed Good stability
Vitamin D	β-Carotene Vitamin D ₂ Vitamin D ₃	+	+	+	+	+	Keep in the dark sealed Keep cool, in the dark, sealed Keep cool, in the dark, sealed Keep cool at neutral pH
Vitamin E	Tocopherol Tocopherol esters		+	+	+	+	Good stability Avoid reductants Avoid reductants
Vitamin K	Menadiol Menadione Ascorbic acid Disulfide form Hydrochloride	+		+	+	+	Good stability Avoid reductants Avoid reductants Keep sealed, at neutral pH Keep at neutral pH
Riboflavin	Nicotinic acid Nicotinamide	+	+	+	+	+	Keep in the dark, at pH 1.5-4 Good stability Good stability
Vitamin B ₆	Pyridoxal Pyridoxol-HCl Biotin	+	+	+	+	+	Keep cool Good stability Good sealed, at neutral pH
Pantothenic acid	Free acid/ Calcium salt	+	+	+	+	+	Cool, neutral pH Keep sealed, at pH 6-7
Folate	PH ₃	+	+	+	+	+	Good stability
Vitamin B ₁₂	Cyano-B ₁₂	+		+	+	+	Good stability

اللؤلؤ (1988) : Lund

جدول (٥٥): مقدار النقص من الفيتامينات خلال تعليب بعض الأغذية

Food	Vitamin A	Vitamin C	Thiamin	Riboflavin	Niacin	Vitamin B ₆	Biotin	Pantothenic acid	Folate
Asparagus	43	54	67	55	47	64	0		75
Lima bean	55	76	83	67	64	47		72	62
Green bean	52	79	62	64	40	50		60	57
Beet	50	70	67	60	75	9		33	80
Carrot	9	75	67	60	33	80	40	54	59
Corn	32	58	80	58	47	0	63	59	72
Mushroom		33	80	46	52		54	54	84
Green pea	30	67	74	64	69	69	78	80	59
Spinach	32	72	80	50	50	75	67	78	35
Tomato	0	26	17	25	0		55	30	54

المصدر : Lund (1988)

جدول (٥٦): تأثير مفاعلات تصنيع الأغذية على ثبات الفيتامينات

Vitamin	Conditions that enhance loss
Vitamin A	Highly variable but significant losses during storage and preparation
Vitamin D	(Stable to normal household procedures)
Vitamin E	Frying can result in losses of 70-90%, bleaching of flour destroys 100%, other losses preparation or baking are small
Vitamin K	(Losses not significant due to synthesis by intestinal microflora)
Vitamin C	Readily lost by oxidation and/or extraction in many steps of food preparation, heat sterilization, drying, and cooking
Thiamin	Readily lost by leaching, by removal of thiamin-rich fractions from native foods (e.g. flémilling) and by heating; losses as great as 75% may occur in meats, and 25-37% in bread.
Riboflavin	Readily lost on exposure to light (90% in milk exposed to sunlight for 2 hr, 30% free milk exposed to room light for day), but very stable when stored in dark; small loss (12-25%) on heating during cooking.
Niacin	Leached during blanching of vegetables (<40%), but very stable to cooking.
Pyridoxine	Leached during food preparation; pasteurization causes losses of 67%; roasting of becauses losses of about 50%
Biotin	(Apparently very stable; limited data)
Pantothenic acid	Losses of 60% by milling of flour and of about 30% by cooking of meat; small losses vegetable preparation
Folate	(Data not available)
Vitamin B ₁₂	Only small losses on irradiation of milk by visible or ultraviolet light

المصدر: Lund (1988)

الطرق العامة لتقدير الفيتامينات فى الأغذية

تنقسم طرق تقدير الفيتامينات فى الأغذية ومنتجاتها إلى ثلاثة أقسام رئيسية هى:

أ طرق حيوية Bioassay methods

وهذه الطرق تسمى طرق قياس النمو والتي تعتمد على تقدير الزيادة فى أوزان حيوانات التجارب، على اعتبار أن هذه الزيادة هى استجابة للتغذية على وجبات تحتوى على تركيزات مختلفة من الفيتامين المراد قياسه وفى نفس الوقت المقارنة بوجبات خالية تماما من الفيتامين، ويحدد التركيز اللازم لاختفاء أعراض نقص الفيتامين. وهذه الطريقة تحتاج إلى وقت طويل.

ب- الطرق الميكروبيولوجية Microbiological methods

يتشابه أساس هذه الطرق مع أساس الطرق الحيوية فى تقدير الفيتامين حيث تستخدم كائنات حية دقيقة ويقاس معدل النمو الميكروبي كمؤشر لتركيز الفيتامين. ويتخذ تقدير العكارة فى البيئة كمقياس وكدالة للنمو الميكروبي.

ويمكن عمل منحني قياسي بإضافة تركيزات معينة من الفيتامين المراد قياسه إلى بيئة النمو الميكروبي ثم تقدير نسبة العكارة Turbidity ورسم العلاقة بين العكارة (دالة النمو) مع تركيز الفيتامين. وبمقارنة قيمة العكارة للعينة المجهولة يمكن التعرف على تركيز الفيتامين فى هذه العينة.

ج الطرق الفيزيوكيميائية Physicochemical methods

وهذه الطرق تعتمد على الخواص الفيزيائية مثل امتصاص الضوء فى منطقة الأشعة فوق البنفسجية أو المنطقة المنظورة من الطيف أو تعتمد على تفاعل كيمائى خاص بهذا الفيتامين. وتتلخص هذه الطرق فيما يلى:

١- الطرق الوميضية fluormetric methods

حيث يحدث تفاعل بين الفيتامين أو نواتج أكسدته مع صبغة معينة مكونا مركباً يتصف بصفة الوميض fluorosence ثم قراءة شدة الوميض

بواسطة جهاز fluorometer ثم تقدير تركيز الفيتامين المراد قياسه مثال ذلك أكسدة حمض الأسكوربيك (فيتامين ج) وارتباط ناتج الأكسدة مع صبغة ارثوڤتالين داي أمين معطيا مركبا له صفة الوميض.

٢- الطرق الإنزيمية Enzymatic methods

حيث يستخدم إنزيم معين لفيتامين محدد مثل إنزيم اسكوربيك اسيدواوكسيديز في تفاعله مع حمض الأسكوربيك فيحدث تفاعل أكسدة واختزال ثم قياس تركيز نواتج التفاعل ومن المنحنى القياسى يمكن تعيين تركيز الفيتامين، ويمكن قياس نواتج التفاعل بقياس الامتصاص الضوئى O.D على طول موجى معين.

٣- الطرق اللونية Colorimetric methods

تعتمد هذه الطرق على إحداث تفاعل كىماوى بين الفيتامين المراد قياسه مع مركب كىماوى، فيكون ناتج التفاعل ذا لون يمكن قياس شدة هذا اللون على طول موجى معين فى جهاز الاسبكتروفوتوميتر Spectrophotometr.

٤- طرق المعايرة الكىماوية Chemical titration methods

وتبنى هذه الطرق على أساس استخدام تفاعلات نوعية متخصصة لكل فيتامين وتحديد نقطة التعادل فى هذه التفاعلات ثم باستخدام معادلات رياضية يمكن تقدير تركيز الفيتامين. مثال ذلك تقدير فيتامين ج عن طريق معايرة صبغة ٦,٢ داي كلوروفينول اندوفينول مع حمض الاسكوربيك (تفاعل أكسدة واختزال).

٥- الطرق الوزنية Gravimetric methods

وتعتمد هذه الطرق على ترسيب الفيتامين وتجفيفه ثم تقدير الوزن المعبر عن وزن الفيتامين. مثال ذلك ترسيب الثيامين بواسطة حمض التنجستوسليك Tungstosilicic acid.

٦- الطرق البولاروجرافية polarographic methods

حيث يجرى التحليل باستخدام الكثرود والذى يظهر صفات الموجة عند جهد نصف الموجة ويختلف ارتفاع الموجة تبعا للـ pH وتبعا لتركيز الفيتامين.

٧- الطرق الكروماتوجرافية Chromatographic methods

مثل استخدام جهاز HPLC فى تقدير فيتامين د.

جدول رقم (٥٧): الطرق العامة لتحليل الفيتامينات

Method	Vitamins determined
HPLC ^a	Vitamins A, D, E, and K, riboflavin, thiamin, pantothenic acid, niacin, folic acid, vitamin B ₆ , biotin
TLC ^b	Vitamins A, D, E, and K, thiamin, riboflavin, vitamin B ₆ , biotin, vitamin C
Mass spectroscopy	Most vitamins
Radioimmunoassay	Folate, vitamin B ₁₂ , vitamin D metabolites
Chemical colorimetry	Vitamins A, D, E, and K
Microbiological assay	Thiamin, riboflavin, vitamin B ₆ , vitamin B ₁₂ , folate, pantothenic acid, biotin, niacin.

a: HPLC, High-performance liquid chromatography.

b: TLC, Thin-layer chromatography.

أولاً: الفيتامينات القابلة للذوبان في الماء Water soluble vitamins

١- فيتامين ج Vitamin C أو حمض الأسكوربيك Ascorbic acid

يسمى فيتامين ج بحمض الأسكوربيك وكيميائياً فإن رمزه البنائي γ -lacton L-3-keto- threo hexuronic acid. والفيتامين يوجد في الخلايا النباتية والحيوانية غالباً على الصورة الحرة كما أنه من المحتمل أن يرتبط بالبروتينات ويوجد الفيتامين بوفرة في العنب الأحمر والأسود الفراولة البقدونس الموالح الليمون الطماطم الكرنب البطاطس، وتعتبر الخضراوات والفاكهة المصدر الأساسي لفيتامين ج.

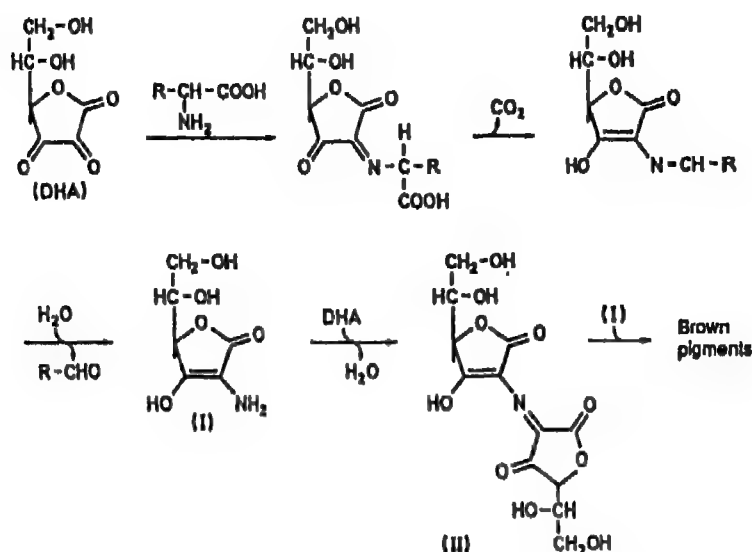
ويتأثر فيتامين ج بالمعاملات التكنولوجية والتخزين ويزداد معدل الهدم للفيتامين بوجود المعادن مثل النحاس والحديد أو تأثير الإنزيمات المؤكسدة أو التعرض للأكسوجين أو الحرارة أو الضوء. ولقد وجد أن معدل الفقد في الفيتامين يصل إلى ٧٠% بتخزين الخضراوات كما أن معدل الفقد أثناء التخزين يتوقف على درجة حرارة التخزين حيث تصل نسبة الفقد إلى ٥٥% عند التخزين على درجة ١٢م بينما تصل إلى ١٠% فقط عند التخزين على درجة حرارة ٢٩م كما أن عمليات نقع الخضراوات تؤدي إلى فقد الفيتامين بنسبة تصل إلى ٧٠ ٨٠%.

وتبلغ الاحتياجات اليومية لفيتامين ج حوالي ٤٥ ٨٠ ملجرام ويعتبر تركيز الفيتامين في بلازما الدم بنحو ٠,٤ ملجرام لكل ١٠ مل دلالة على عدم كفاية الفيتامين كما أن أعراض نقص فيتامين ج أو حمض الأسكوربيك يؤدي إلى ظهور أعراض مرض الأسقربوط Scurvy.

وحمض الأسكوربيك يتميز باحتوائه على مجموعة ثنائية الهيدروكسيل حامضية وترجع الصورة الحامضية إلى تأين ذرتي الهيدروجين في مجموعة Ene diol على ذرتي الكربون ٢، ٣ ويؤدي ذلك إلى اختفاء الصفة الاختزالية في تفاعلات الأكسدة والاختزال، كما أن انفصال البروتونات من ذرتي الكربون ٢، ٣ يعطى الصفة الحامضية.

حمض الأسكوربيك سهل التأكسد إلى حمض ديهيدرو إسكوربيك Dehydroascorbic acid والذي يوجد فى وسط مائى هيمى كيتال hydrated hemiketal، ويفقد الفيتامين نشاطه الحيوى عندما تصبح حلقة اللاكتون فى حمض ديهيدرواسكوربيك متحولة إلى ٣,٢ داي كيتو جلونيك أسيد 2,3 diketo gulonic acid. ويتوقف أكسدة حمض الأسكوربيك إلى ديهيدروأسكوربيك أسيد، وكذا نواتج الهدم على عدة عوامل منها الأكسوجين درجة الحرارة رقم حموضة الوسط أيونات المعدن الثقيلة.

وجدير بالذكر فإن وجود الأحماض الأمينية وحمض الأسكوربيك وحمض ديهيدروأسكوربيك ونواتج الهدم يمكن أن تتداخل فى تفاعل ميلارد Maillard browning reactions كما موضح كما فى الشكل (٢٣):



شكل (٢٣): تفاعلات ميلارد في وجود حمض الاسكوربيك .

كما ذكرنا سالفاً فإن فيتامين ج أو حمض الأسكوربيك سهلة التأكسد ولذا يجب أخذ الاعتبارات اللازمة للمحافظة على الفيتامين وعدم تعرضه للأكسدة، ويتم استخلاص فيتامين ج من العينة الغذائية بواسطة حمض الميثافوسفوريك أو حمض الأكساليك لتثبيط الإنزيمات المؤكسدة وترسيب البروتينات ويعتبر كفاءة حمض الميثافوسفوريك أعلى من حمض الأكساليك في عمليات الاستخلاص.

ويمكن تقدير فيتامين ج بعدة طرق يمكن إيجازها فيما يلي:

تقدير فيتامين ج بطريقة المعايرة Titration method

تعتمد هذه الطريقة على أساس تفاعل أكسدة واختزال ما بين حمض الأسكوربيك الذي يتأكسد إلى حمض ديهيدروأسكوربيك بواسطة صبغة ٦,٢ داي كلوروفينول اندو فينول التي تختزل وتتحول إلى مركب عديم اللون حتى تنتهي كل كمية حمض الأسكوربيك الموجودة، فنجد أن أول نقطة من الصبغة بعد ذلك يتحول لونها إلى اللون الوردي تدل على انتهاء التفاعل يمكن ١٠-١٥ ثانية في الدورق.

ملحوظة: لون صبغة ٦,٢ داي كلوروفينول اندوفينول يكون أزرق في الوسط القاعدي ويكون اللون وردي في الوسط الحامض.

ويمكن إجراء معايرة لحجم معين (١٠ مل) من محلول قياسي من حمض الأسكوربيك (٠,٢٥ جرام أسكوربيك / ١٠٠ مل حمض أكساليك) بواسطة محلول الصبغة المحضر والمراد تقدير قوتها بحسب حجم الصبغة اللازم لمعايرة حجم ١٠ مل من حمض الأسكوربيك وتحسب قوة الصبغة كما يلي:

$$\text{قوة الصبغة} = \frac{\text{وزن حمض الأسكوربيك } ٠,٢٥ \times ١٠}{\text{حجم الصبغة (مل)} \times ١٠٠}$$

وتعرف قوة الصبغة بأنها كمية حمض الأسكوربيك التي تكافئ واحد مل من الصبغة.

حساب تركيز فيتامين ج:

ملجرام أسكوربيك / ١٠٠ جرام من العينة =

$$\frac{\text{قوة الصبغة} \times \text{حجم الصبغة (مل)} \times \text{معامل التخفيف} \times 100}{\text{وزن العينة الغذائية (جرام)}}$$

تقدير فيتامين ج بالطريقة اللونية Spectrophotometric

يمكن تقدير فيتامين ج بالطريقة اللونية وذلك فى حالة الأغذية الملونة مثل البنجر الأحمر والفراولة، حيث يستخلص فيتامين ج من العينة كما سبق ثم يؤخذ ١ مل من مستخلص العينة ويضاف إليها ٩ مل من محلول الصبغة وتقرأ الكثافة الضوئية على طول موجى ٥٤٥ نانوميترًا ولتكن القراءة O.D.s. فى أنبوبة أخرى تؤخذ ١ مل حمض أكساليك ويضاف إليها ٩ مل صبغة ثم تقرأ الكثافة الضوئية على نفس طول الموجة ولتكن القراءة O.D.₁

$$O.D_1 \quad Ds.O = \text{الكثافة الضوئية للعينة}$$

يجرى عمل منحنى قياسى بتحضير تركيزات مختلفة من حمض الأسكوربيك ومن كل تركيز يؤخذ ١ مل ثم يضاف لكل أنبوبة ٩ مل من الصبغة، ثم يتم قراءة الكثافة الضوئية لكل أنبوبة ومع الاستعانة بأنبوبة مقارنة عبارة عن ١ مل حمض أكساليك + ٩ مل صبغة وتسجيل قيم الكثافة الضوئية لهذه التركيزات. ترسم العلاقة بين تركيزات حمض الأسكوربيك وقيم الكثافة الضوئية.

من هذا المنحنى يمكن تقدير فيتامين ج للعينة المطلوبة بتوقيع قيمة الكثافة الضوئية لها على المنحنى وبالتالي معرفة تركيز الفيتامين المقابل.

تقدير فيتامين ج بطرق الوميض Fluorometric method

يتم أكسدة حمض الأسكوربيك إلى Cis-dehydro ascorbic acid الذى يرتبط مع مركب اورثو فنيلىن داي أمين O-phenylene diamine

منتجا مركبا له صفة الوميض Fluorescent quinoxaline compound. وتتخلص الطريقة فيما يلي:

يؤخذ وزنة من العينة ويمزج جيدا مع محلول حمض ميتافوسفوريك وحمض خليك (١٥ جرام ميتافوسفوريك ٤٠.١ مل حمض خليك / ٥٠٠ مل ماء مقطر) يرشح وبسرعة الاستخلاص يفضل إجراء الطرد المركزي، ينقل ٥ مل من المترشح إلى ورق معيارى سعة ١٠٠ مل يحتوى على ٥ مل حمض بوريك (لتلافى تداخل وجود حمض البيروفيك من العينة مع التجربة معطيا مركبا له أيضا وميض) يترك لمدة ١٥ دقيقة مع التقلب. ينقل ٢ مل من المحلول السابق فى أنبوبة اختبار (تجرى هذه الخطوة ليكون عدد الأنابيب ثلاثا)، يضاف فى كل أنبوبة ٥ مل من محلول مائى لصبغة اورثوفنيلسين داي امين ثم المزج جيدا ويترك ٣٥ دقيقة على درجة حرارة الغرفة. يقاس شدة الوميض باستخدام جهاز Fluorimeter فى وجود وفى عدم وجود حمض البوريك (البلائك).

تقدير فيتامين ج بالطرق الإنزيمية Enzymatic method

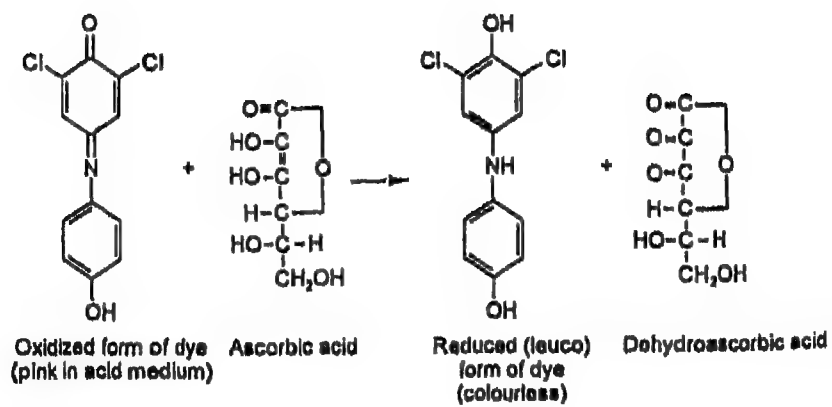
وتعتمد هذه الطرق على استخدام إنزيم أسكوربيك أسيد اكسيداز أو بيروكسيداز لأكسدة حمض الاسكوربيك ثم قياس قيمة الكثافة الضوئية على طول موجة ٣٢٠ نانوميتر ويقاس زمن التفاعل الذى يصل إلى قيمة الكثافة الضوئية ٢ والذى يكون دلالة على تركيز فيتامين ج فى العينة.

تقدير فيتامين ج بطرق البولاروجرافية Polarographic

وهذه الطريقة أقل حساسية وعرضة للخطأ نظرا لتداخل المواد المختزلة، على الرغم من أنها طريقة متخصصة وسهلة التقدير وأفضل مدى من الـ pH هو ما بين ٣ - ٦.

٢- فيتامين ب١ (الثيامين) Vitamin B₁ (Thiamin)

الثيامين يوجد فى صورة بيروفسفات ويعتبر مرافق إنزيم لعدة إنزيمات مهمة مثل إنزيمات إزالة مجموعة الكربوكسيل من الأحماض الكيتونية ألفا.



وإنزيم بيروفات ديهيدروجينيز pyruvate dehydrogenase. وإنزيم ترانس كيتوليز transketolase وإنزيم فوسفو كيتوليز phosphoketolase وإنزيم الفاكتيوجلوتارات ديهيدروجينيز ketoglutarate dehydrogenase.

ويسبب نقص الثيامين انخفاض نشاط الإنزيمات المذكورة سلفا وبالتالي انخفاض الوظائف الحيوية المترتبة عليها. كذلك ظهور أعراض مرض البرى برى Beri Beri ذات التأثير العصبى والقلبى. وتتراوح الاحتياجات اليومية للإنسان البالغ من ١ ٢ ملجرام، ويؤخذ تقدير نشاط إنزيم ترانس كيتوليز فى خلايا الدم الحمراء كدلالة على كفاية الوجبة الغذائية من الفيتامين. ويوجد الثيامين فى كثير من النباتات فهو يوجد فى القشرة الخارجية وجنين الحبوب خلايا الخميرة الخضراوات مثل البطاطس الفاكهة اللحوم الأسماك البيض وفى الأعضاء الحيوانية مثل الكبد المخ الكلى.

وجدير بالذكر فإن عملية نخل الدقيق ومعاملات الأرز يؤدى إلى إزالة معظم الفيتامين ويتأثر الفيتامين بالحرارة الأكسجين الكبريتة رقم الـ pH المتعادل أو القلوى حيث تؤدى إلى تحطمه. والفيتامين ثابت فى الوسط الحامضى.

الجواهر النيكولفيلية القوية strong nucleophilic reagents مثل مجاميع HS^- , OH^- تسبب هدم سريع للفيتامين. ويؤدى التأثير الحرارى على الثيامين إلى تكوين الروائح الشبيهة برائحة اللحم فى الأغذية المطبوخة.

ويوضح الجدول رقم (٥٨) نسب الفقد فى الثيامين خلال التخزين على درجات حرارة مختلفة.

جدول رقم (٥٨): نسب الفقد من الثيامين أثناء تخزين الأغذية

Food	Thiamine loss, %	
	1.5°C	38°C
Apricots	28	65
Orange juice	0	22
Peas	0	32
Green beans	24	92
Tomato juice	0	40

ويثبط نشاط الثيامين بفعل النيتريت أيضا كما أن العوامل المؤكسدة القسوية مثل فوق أكسيد الأيدرو جين يدي٢٠ أو حديدى سيانيد البوتاسيوم تؤدي الى تكوين مركبات ذات وميض. وجدير بالذكر فإن الثيامين يفقد بنحو ١٥ %٢٥ فى الخضراوات أو الفاكهة المعلبة المخزنة لأكثر من عام، وتصل نسبة الفقد إلى ٦٠% فى اللحم المطهى تحت الظروف المنزلية اعتمادا على درجة حرارة الطهى والتجهيز. وتصل إلى ٢٠% فى محاليل التخليل وفى الخبز الأبيض، ١٥% فى الكرنب المسلوق، وكما ذكر فإنه لا يحدث هدم للثيامين فى المنتجات الحامضية مثل عصائر الليمون.

تقدير فيتامين الثيامين بطريقة قياس الوميض وهى تسمى بطريقة الثيوكروم Thiochrome وتتلخص الطريقة فيما يلى:

تعتمد الطريقة على تقدير وقياس الوميض للمركب المتأكسد المتكون من الثيامين وهو الثيوكروم Thiochrome. وتتم الأكسدة بواسطة حديدى سيانيد البوتاسيوم فى وسط قلوئى، والثيوكروم مركب أصفر يحتوى على كبريت ويولد وميضاً عند تعرضه للأشعة البنفسجية.

توزن العينة ثم يضاف حمض أيدروكلوردريك ويمزج جيدا ويسخن على درجة ٦٢م لمدة ١٥ دقيقة ثم يبرد. يضبط رقم الـ pH إلى ٤,٥ إلى ٥

بواسطة حمض يد كل ثم يضاف محلول الإنزيم ويحضن على درجة ٤٥
°م لمدة ٣ ساعات ثم تبرد العينة ويضبط الـ pH إلى ٣,٥ ثم يرشح.

يضاف حديدى سيانيد البوتاسيوم لتحويل الثيامين إلى ثيوكروم ثم
يضاف كحول ايسوبوتيل مع الرج جيدا والطرء المركزى تفصل طبقة
الكحول ويتم قياس شدة الوميض على طول موجة ٣٦٥، ٤٣٥ نانوميتر
وتجرى تجربة بلانك. تجرى التجربة على محلول قياسي ويقاس شدة
الوميض ويحسب تركيز الثيامين كما يلى:

شدة الوميض للعينة الكحولية شدة الوميض فى البلانك

تركيز الثيامين بالميكروجرام

شدة الوميض فى المحلول القياسى شدة الوميض للبلانك

٣- فيتامين الريبوفلافين (ب_٢) Riboflavin (vitamin B₂)

ويعتبر الريبوفلافين مرافق لإنزيمات الفلافين والتي لها أهمية كبيرة
فى عمليات التمثيل الغذائى خاصة ميتابولزم البروتينات. ونقص الريبوفلافين
يؤدى إلى تراكم الأحماض الأمينية كذلك نقص نشاط إنزيم glutathione
reductase فى خلايا الدم الحمراء. ويحتاج الشخص البالغ يوميا ١,٦
٢,٦ مليجرام. وتدل قيم أعلى من ٨٠ ميكروجرام ريبوفلافين لكل جرام
كرياتين على الوضع الطبيعى للفييتامين، بينما القيمة من ٢٧ ٢٩
ميكروجرام لكل جرام تعتبر منخفضة والقيمة أقل من ٢٧ ميكروجرام /
جرام تعبر عن نقص شديد للفييتامين فى الوجبة. ويعتبر اللبن ومنتجاته
البيض الخضراوات الخميرة منتجات اللحوم والكبد والكلية والقلب
والأسماك من أهم مصادر الريبوفلافين.

والريبوفلافين ثابت نسبيا فى معاملات التداول العادية للأغذية وثابت
ضد الحرارة الجافة والوسط الحامض ضد المواد المؤكسدة، وغير ثابت فى
الوسط القاعدى فى منطقتى الضوء المنظور والأشعة فوق البنفسجية.

ويمكن تقدير الريبوفلافين بعدة طرق نكتفى بإيجاز إحداها وهى طريق
قياس شدة الوميض Fluorometric method وتتلخص فيما يلى:

يضاف محلول حمض هيدروكلوريك ٠,١ ع إلى وزنة مناسبة من العينة المتجانسة ثم يمزج جيدا ويسخن على درجة ٦٢١ م لمدة ٣٠ دقيقة ثم يبرج، يتم ترسيب المواد المتداخلة في التقدير وذلك بضبط رقم الـ pH إلى ٦,٠ ثم يعاد ضبط الـ pH مرة أخرى إلى رقم ٤,٥ ثم تجفف المحتويات بالماء المقطر ويرشح.

يؤخذ ١٠ مل من الراشح السابق في أنبوبة اختبار (تكرر ذلك لعدد ٤ أنابيب)، يضاف ١ مل من ماء معطر إلى أنبوتين من الأربع أنابيب السابقة ويضاف ١ مل من محلول قياس من الريبوفلافين (تركيز ٠,٥ ميكروجرام / ١ مل) إلى كل من الأنبوتين. يضاف إلى كل أنبوبة من الأنابيب الأربع ١ مل من حمض خليك ثلجي ثم ٠,٥ مل من محلول ٣% برمنجنات بوتاسيوم (لإجراء عملية الأكسدة). يترك فترة حوالى دقيقتين ثم يضاف ٠,٥ مل من محلول ٣% فوق أكسيد أيدروجين مع المزج جيدا.

يستم قياس شدة الوميض للأنابيب المضاف إليها ماء مقطر على طول موجة ٤٤٠ نانوميتر (قراءة A) ثم يضاف ٢٠ ملجرام صوديوم هيدروسلفيت ويتم قياس شدة الوميض وتكون القراءة (°) على نفس طول الموجة. بينما يتم قياس شدة الوميض للأنابيب المضاف إليها محلول الريبوفلافين القياسي على طول موجة ٥٦٥ نانوميتر بنفس الخطوات السابقة ويتم الحصول على القراءة (B).

يمكن حساب تركيز الريبوفلافين من المعادلة التالية:

$$\frac{A}{B} = \frac{\text{محتوى الريبوفلافين في العينة}}{\text{محتوى الريبوفلافين في المحلول القياسي}} \times \text{تركيز الريبوفلافين في المحلول القياسي}$$

٤ - فيتامين النياسين أو حمض النيكوتينيك أميد (Niacin (Nicotinamide

يعمل النياسين في صورة نيكوتيناميد أدنين داى نيكلوزيد nicotinamide adnine dinucleotide (NAD)^١ أو في الصورة المفسفرة NADP^٢، كمرافق Coenzyme لمُنزيمات الديهيدروجيناز Dehydrogenase. ويفرز النياسين في البول على صورة مثيل نيكوتيناميد N-methylnicotinamide، مثيل ٦ بيريدون ٣ كربوكسي أميد

N-methyl 6- pyridone 3- carboxani، مثيل ٤- بيريدون ٣-
كربوكسى أميد N- methyl 4-pyridone 3-carboxyamide.

ويلاحظ النقص فى النياسين بداية بانخفاض تركيز كل من NAD^+ و NAD^+ فى الكبد والعضلات، ويؤدى النقص فى النياسين إلى الإصابة بمرض البلاجرا pellagra حيث يؤثر على الجلد والجهاز العصبى (التهاب جلد إسهال حساسية). ويحتاج الشخص البالغ ١٢ ٢٠ مليجراما كما أن هذه الاحتياجات ترتبط باحتياجات الإنسان من التربتوفان بما يعطى ٦٠ ٧٠%. وتعتبر الألبان والبيض أغذية وقائية من البلاجرا على الرغم من انخفاض محتواها من النياسين حيث إنها تحتوى على تربتوفان والذى يحل محل النياسين فى الجسم. حيث وجد أن ٦٠ مليجراما من التربتوفان يكافئ واحد مليجرام من النياسين. ويعتبر مستويات مشتقات النياسين (مثيل نيكوبتتامين فى البول، وميثيل بيريدون كربوكسى أميد فى الدم) دلالة على نقص النياسين فى الجسم. ويوجد النياسين فى الأغذية على صورة حمض النيكوتينيك سواء على صورة الأمين أو على صورة مرافق الإنزيم ويوجد النياسين فى الكبد الكلاوى اللحوم الحمراء الحبوب الخميرة وعش الغراب الأسماك الخضراوات الورقية الفاصوليا الخضراء النفل الدجاج.

ويفقد النياسين فى ماء سلق الخضراوات حيث تصل نسبة الفقد إلى ١٥% ~ كما يفقد فى المعاملات التكنولوجية التى تستخدم المحاليل الملحية وتصل نسبة الفقد ٢٥ ٣٠%. ويمكن تقدير النياسين بالطرق الميكروبيولوجية وهى طريقة حساسة ومتخصصة وتعتمد الطريقة على أن الميكروبات تعتمد فى نموها على النياسين.

تؤخذ وزنة من العينة تضاف إليها محلول حمض كبريتيك ١ ع فى أنبوبة ثم يعقم بالأتوكلاف على درجة ١٢١م لمدة ساعة ثم يبرد ويضبط الـ pH إلى ٦,٨ يرشح بعد ذلك تحضر ٦ أنابيب ويوضع فيها الأحجام التالية على الترتيب من راشح العينة ٠,٥ ، ١ ، ٢ ، ٣ ، ٤ ، ٥ مل ثم يكمل الحجم إلى

٥ مل لكل الأنابيب ثم يضاف ٥ مل من بيئة ديفكو Difco basal medium لتقدير النياسين ثم يعقم على ١٢١ م لمدة ١٠ دقائق. ثم يبرد.

تحضر أنابيب تحتوي على محلول نياسين قياسي (تركيزه ٠,١ ميكروليتر / مل) ويؤخذ الأحجام ٠,٥، ١، ١,٥، ٢، ٢,٥، ٣، ٤، ٥ مل وتجرى عليها نفس الخطوات السابقة. يتم التلقيح بميكروب *Lactobacillus plantarum* ATCC 8014 في بيئة الأنابيب السابقة ثم تحضن على درجة ٣٧ م لمدة ١٦ - ١٨ ساعة حتى تشاهد عكارة في الأنابيب. قدر النسبة المئوية للعكارة أو الامتصاص (D). على طول موجي بين ٥٤٠ - ٦٦٠ نانوميترًا.

٥- حمض البانتوثينيك Pantothenic acid

يعتبر حمض البانتوثينيك الوحدة النباتية لمرافق الإنزيم A (Coenzyme) الحامل الرئيسي لمجاميع الاستيل والاسيل في ميتابولزم الجلديد. ويوجد الفيتامين على الصورة الحرة في بلازما الدم بينما يتواجد في الأعضاء كمرفاق إنزيمي P (CoA).

ويحتاج الإنسان البالغ من ٦ - ٨ ملجرامات ويصل تركيزه في الدم نحو ١٠ - ٤٠ ميكروجراما / ١٠٠ مل. وتجدر الإشارة إلى أن نحو ٢-٧ ملجرامات / اليوم يفرز في البول. ويوجد الفيتامين في الألبان ومنتجاتها البيض الكبد الكلاوى اللحوم الفاكهة الخضراوات الخميرة الحبوب النقل. والفيتامين ثابت نسبيا يتأثر بالمعاملات التكنولوجية لمنتجات الألبان وتصل نسبة الفقد إلى ١٠% كما تصل نسبة الفقد في معاملات الخضروات إلى نحو ١٠ - ٣٠% ويرجع ذلك غالبا إلى الإذابة في ماء السلق.

ويمكن تقدير حمض البانتوثينيك بالطرق الميكروبيولوجية باستخدام بكتريا *Lactobacillus arabinosus* مع ضرورة تحرير الفيتامين من العينة الغذائية باستخدام خليط من إنزيم البيروفوسفاتيز وإنزيم الفوسفاتيز وذلك للحصول على نتائج دقيقة.

٦- البيوتين Biotin

يعمل البيوتين كمجموعة تعويضية فى إنزيمات الكربوكسلة
carboxylating enzymes مثل actyl CoA carboxylase
propionyl CoA carboxylase , pyruvate carboxylase ولهذا تلعب
دورا مهما فى التمثيل الحيوى للأحماض الدهنية.
ويمكن لمجموعة الكربوكسل فى البيوتين أن تتفاعل مع مجاميع الأمين
وتكون أميد.

وجدير بالإشارة فإن تناول كميات كبيرة من بياض البيض الطازج
الخام يفقد نشاط البيوتين الحيوى نتيجة الارتباط الخاص مع مركب أفيدين
Avidin. وتبلغ الاحتياجات اليومية للشخص البالغ ١٥٠ ٣٠٠
ميكروجرام. لا يوجد البيوتين فى الغذاء على صورة حرة بل يرتبط مع
البروتينات. وتصل نسبة الفقد فى البيوتين إلى نحو ١٠ ١٥% خلال
المعاملات التكنولوجية وتخزين الأغذية. ومن المصادر الجيدة للبيوتين
الألبان ومنتجاتها، البيض الكبد الأسماك الحبوب عشب الغراب
الخضراوات الفاكهة الخميرة. ويمكن تقدير البيوتين بالطرق
الميكروبيولوجية باستخدام بكتريا حمض اللاكتيك Lactobacillus
arabinosus وقياس العكارة للنمو الميكروبي بعد ٢٤ ساعة من
التحضين.

٦- حمض الفوليك Folic acid

تعتبر مشتقات تترهيدروفولات tetrahydrofolate فى حمض
الفوليك عامل مساعد للإنزيمات التى تقوم بنقل وحدات الكربون فى مراحل
تفاعلات الأكسدة المختلفة. وتقدير النقص فى حمض الفوليك فى خلايا الدم
الحمراء والسبب إما بتقدير التغير فى مستويات خلايا الدم يمكن التعرف
على عدم كفاية حمض الفوليك ويعتبر مستوى حمض الفوليك فى سیرم الدم
نحو ٥ نانوجرامات / مل يدل على وجود نقص فيه. وتبلغ الاحتياجات
اليومية للشخص البالغ ٠,٤ ٠,٨ ملجرام. ويوجد حمض الفوليك

على الصورة الحرة فى الكبد بينما يوجد بصورة مرتبطة فى الخضراوات. يوجد حمض الفوليك فى اللبن ومنتجاته، صفار البيض اللحوم الكبد الحبوب القمح الخضراوات الفاكهة الخميرة.

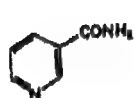
وتجدر الإشارة إلى أن حمض الفوليك لا يتأثر بعمليات السلق للخضراوات ولكنه يفقد بنسبة قليلة عند طهى اللحوم، ويرجع الفقد فى اللبن إلى حدوث أكسدة كما أن إضافة الأسكوربات يحافظ على حمض الفوليك. ويفقد حوالى ٨٠ ٩٠% من حمض الفوليك من البطاطس بالغليان.

ويتم تقدير حمض الفوليك بالطرق الميكروبيولوجية باستخدام بكتريا *Lactobacillus casei* باستخدام إنزيمات متخصصة لتحرير الفولات المرتبطة.

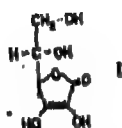
٧- فيتامين ب١٢ (السيانوكوبالامين)

Vitamin B₁₂ (cyanocobalamin)

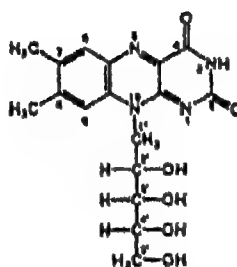
تم عزل فيتامين ب١٢ عام ١٩٤٨ من بكتريا *L.Lactis* ونظرا لثباته فإنه يستخدم على صورته غالبا، والفيتامين لا يهدم بالطبخ إلا إذا كان الوسط قلويا كما أن الغليان يفقد فقط ٨% من الفيتامين وبسترة اللبن يفقد ٧ ١٠% من الفيتامين ويتوقف ذلك على طريقة البسترة المتبعة. ويعتبر الفيتامين ثابت فى مدى من رقم الـ pH ٤ ٦ ويتحطم الفيتامين فى الوسط القلوى أو فى وجود العوامل المختزلة مثل حمض الأسكوربيك أو ثانى أكسيد الكبريت. ويحتاج الشخص البالغ يوميا ٣ ٤ ميكروجرامات، وتعتبر الكبد والكلوى والغدد والأنسجة العضلية مصادر جيدة للفيتامين وبالتالي فإن المنتجات الحيوانية هى أهم المصادر للفيتامين ولذا فإن أعراض نقص فيتامين ب١٢ تظهر على الأشخاص النباتيين. ويمكن تقدير فيتامين ب١٢ بالطرق الميكروبيولوجية على نفس النحو المذكور سابقا بمقارنة النمو الميكروبى فى وجود مستخلص العينة مع النمو الميكروبى المناظر باستخدام تراكيزات معلومة من فيتامين ب١٢، وقياس هذا النمو الميكروبى عن طريق قياس العكارة والميكروب المستخدم هو *Lactobacillus Leichmannil* 9797.



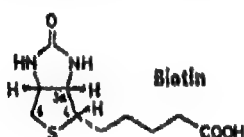
Nicotinamide (Niacin)



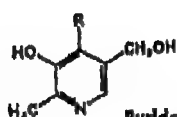
L-Ascorbic Acid (Vitamin C)



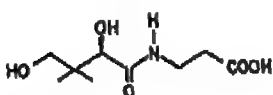
Riboflavin (Vitamin B₂)



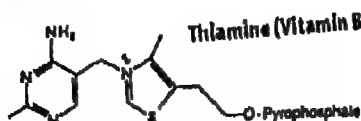
Biotin



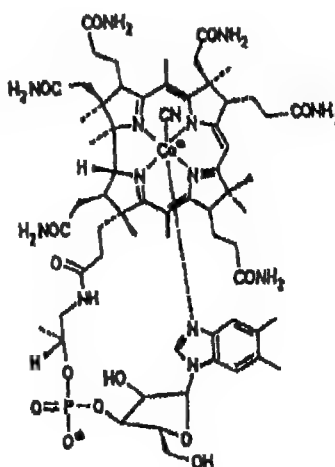
Pyridoxine (Pyridoxal, Vitamin B₆)



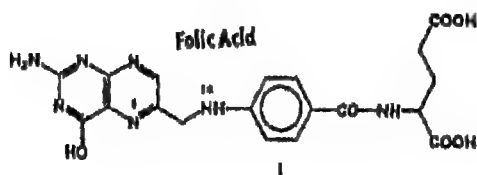
Pantothenic Acid



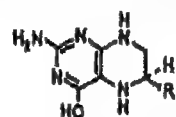
Thiamine (Vitamin B₁)



Cyanocobalamin (Vitamin B₁₂)



Folic Acid



Tetrahydro Folate

Water-Soluble Vitamins*

شكل (٤٤): الفيتامينات القابلة للذوبان في الماء *

ثانيا: الفيتامينات القابلة للذوبان فى الدهون Fat Soluble Vitamins

١- فيتامين أ (الرتينول) Vitamin A (Retinol)

يوجد فيتامين أ فى الأنسجة الحيوانية زيت كبد الأسماك دهن اللبن صفار البيض، وتحتوى الأغذية النباتية على الكاروتينات التى تعمل كمولدات للفيتامين Provitamin A. وتوجد الكاروتينات فى الخضراوات الخضراء والصفراء والخضر الورقية، فهى توجد فى الجزر السبانخ اللفت الفلفل الطماطم كما توجد فى الفاكهة مثل البرتقال المشمس كما توجد الكاروتينات فى زيت النخيل وتستخدم الكاروتينات كمواد ملونة.

وتجدر الإشارة إلى أن الكاروتينات فى الحيوانات ذات أصل نباتى حيث إنها تصل إلى الحيوان نتيجة التغذية على علائق أو أغذية تحتوى على كاروتينات. وتوجد عدة مولدت لفيتامين أ وكلها تقع تحت صبغات الكاروتينات ويعتبر البيتا كاروتين β carotene ومشتقاته أهم مولدات الفيتامين. وتبلغ الاحتياجات اليومية لفيتامين أ ١,٥ ١,٨ ملجرام وتبلغ محتوى فيتامين أ فى الكبد ٢٥٠ ميكروجراما لكل جرام واحد من الأنسجة الطازجة.

وتعتبر تركيز الفيتامين أقل ١٥ ٢٤ ميكروجراما لكل ١٠٠ مل بلازما دلالة على نقص الفيتامين. وتؤثر معاملات التصنيع والتخزين وتؤدى إلى هدم الفيتامين بنسبة ٥ ٤٠% ويعتبر فيتامين أ ثابتا نسبيا ضد المعاملات الحرارية فى غياب الأكسوجين، كما أن الفيتامين سهل الأكسدة تحت تأثير الضوء بواسطة البيروكسيدات المتولدة عن التزنخ التأكسدى لليبيدات. وجدير بالذكر فإن فيتامين أ حساس للأشعة فوق البنفسجية والهواء والحرارة العالية والرطوبة ولذا فإنه يجب مراعاة ذلك عند تقدير فيتامين أ.

وتعتبر طريقة High Performance Chromatography liquid (HPLC) من أفضل الطرق التى تعطى نتائج على درجة عالية من الدقة لتقدير الفيتامين، وتعتمد الطريقة على إجراء تصبن saponi

fication للعينة ثم يستخلص فيتامين أ بواسطة مذيب عضوى ويركز ثم يقدر فى جهاز HPLC باستخدام عمود سليكا Silica column. وتتخلص الطريقة فيما يلى:

يوزن العينة الغذائية ثم يضاف ١٠ مل من محلول البيروجالول الكحولى ethanolic pyrogallol ثم أضف محلول أيدروكسيد بوتاسيوم كحولية بتركيز ١٠% على درجة حرارة الغرفة لمدة ١٨ ساعة وذلك باستخدام مكثف عاكس.

يستخلص الفيتامين بعد ذلك بواسطة مخلوط مذيبات (هكسان، داي ايثيل اثير) ثم يركز ويختر باستخدام غاز نيتروجين ثم تحقق فى جهاز HPLC تحت الظروف التالية:

العمود Column ١٥ سم × ٤,٥ مم معبأ السليكا.
الوسط المتحرك mobile phase هبتان وايسوبروبانول.
الكاشف أشعة فوق بنفسجية طول موجى ٣٤٠ نانوميتر.
معدل السريان ١ ٢ مل / دقيقة.
ال Retention time للصورة cis للرتينول ٤,٥ والصورة ترانس trans ٥,٢ دقيقة.

ويمكن حساب تركيز كل من الصورتين السابقتين كما يلى:

مساحة المنحنى فى العينة × تركيز العينة القياسية × معامل التخفيف

ترانس ترينيتول (ملجرام / مل) =

مساحة المنحنى فى المحلول القياسى × حجم العينة

ويمكن عن طريق الكروماتوجرام الخاص بتحليل فيتامين أ فى الصورة cis حيث $R_t = 4,5$ دقيقة باستخدام المعادلة السابقة. حساب تركيز سيس رينيتول (ملجرام / مل).

٢- فيتامين د Vitamin D

ويسمى أيضا بالكاليسفرول Calciferol ويوجد فى عدة صورة أهمها فيتامين د_٣ Vitamin D₃ ويسمى كولى كاليسفرول Cholecalciferol

وهو يتكون من الكوليسترول فى الجلد خلال التعرض للضوء وتأثير الأشعة فوق البنفسجية على مركب 7-dehydro cholesterol والذى يعتبر Provitamin D₃. كما توجد صورة أخرى وهى فيتامين د₂ VitaminD₂ أو الأروجوكاليسيفرول ergocalciferol وهو يتكون من الأروجوستيرول.

ويعتبر مركب الأروجوستيرول، ٧-دهيدروكلوستيرول المركبات الأساسية التى يتكون منها الفيتامين أى أنها Provitamins تتحول إلى فيتامينات بالتعرض للأشعة فوق البنفسجية. وينشأ عن نقص فيتامين د الإصابة بلين العظام والكساح.

وتبلغ الاحتياجات اليومية ١٠ ميكروجرامات ويمكن التعرف على مدى النقص فى الفيتامين بتقدير تركيز المشتق ٢٥-هيدروكسى كولى كاليسيفرول 25-cholecalci ferol فى البلازما وكذلك بتقدير نشاط إنزيم الفوسفاتيز القلوى فى السيرم حيث يزداد نشاط الإنزيم فى حالة نقص الفيتامين. وتحتوى الأغذية على محتوى منخفض من فيتامين د₃ ويعتبر زيت كبد الأسماك مصدرا جيدا للفيتامين د. وجدير بالإشارة أن مولدات فيتامين د (الأروجوستيرال و ٧-دهيدروكولى ستيرويل) توجد بوفرة فى الأغذية النباتية والحيوانية الخمائر عشب الغراب الكرنب زيت جنين القمح السبانخ منتجات الألبان صفار البيض. ويعتبر الفيتامين حساس الأكسوجين والضوء. ويمكن تقدير فيتامين د بالطرق الحيوية التى تعتمد على تغذية مجموعة منفصلة من فئران التجارب على كل من العينة ومستحضرات قياسية من الفيتامين، ويؤخذ فى الاعتبار تغذية الفئران على وجبات خالية من فيتامين د لفترة كافية. وتأخذ التجربة ١٠ ١٤ يوم يحدد التركيز من الفيتامين الذى يمنع ظهور أعراض الكساح للفئران.

٣- فيتامين هـ Vitamin E

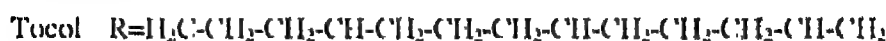
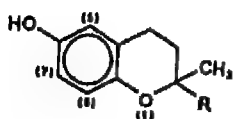
ويسمى بالتوكوفيرول ألفا tocopherols و بالتوكوفيرولات تختلف فى وضع مجاميع الميثيل على الحلقة كما أن التوكوفيرولات مشتقة من مركب التوكول Tocol ويوجد منها أربع صور ألفا، بيتا، جاما، دلتا توكوفيرول، وتعتبر الصورة الفاتوكوفيرول α tocopherols هى الأكثر

نشاطا وتعتبر التوكوفيرولات ذات نشاط حيوي كمضادات للأكسدة للبيبيدات، ولقد وجد أن وجود حمض الستريك والأسكوربيك بالمتيات مع الألفا توكوفيرول يزيد من التأثير المضاد للأكسدة.

وتبلغ الاحتياجات اليومية ١٥ ملجراما من الفاتوكوفيرول وتزيد عندما تحتوى الوجبة على أحماض دهنية غير مشبعة بتركيز عال.

ويوضح الجدول رقم (٥٩) محتوى الزيوت النباتية من مركبات التوكوفيرولات مقدرة مليجرام لكل ١٠٠ جرام عينة. كما توجد أربعة أنواع أخرى من التوكوترينيول تختلف عن التوكوفيرول فى السلسلة الجانبية.

وتعتبر الزيوت النباتية وخاصة زيت الجنين مصدرا جيدا للفيتامين. وتؤدي عمليات التصنيع الغذائي وتخزين الأغذية إلى فقد محسوس فى محتوى الفيتامين حيث وجد أن حوالى ٧٥% من الفيتامين يفقد عند تخزين الشرائح المجمدة لمدة شهرين، كما أن عمليات القلى فى الزيوت تؤدي إلى فقد الفيتامين بنسبة ١١% وتصل نسبة الفقد من الفيتامين فى الزيت المستخلص من البطاطس المقلية والمخزنة لمدة شهرين على درجة الغرفة الى ٧٧%. جدول (٦٠). ويمكن تقدير التوكوفيرولات بالطرق الكروماتوجرافية



Substitution	Tocopherols (T)	Tocotrienals (T-3)
5,7,8-Trimethyl	α -T	α -T-3
5,8-Dimethyl	β -T	β -T-3
7,8-Dimethyl	γ -T	γ -T-3
8-Methyl	δ -T	δ -T-3

جنول رقم (٥٩): التوكفيرولات والتوكه تيرتنبول في الاغذية (مللجرام / ١٠٠ جرام عينة)

Oil	α -T	α -T-3	β -T	β -T-3	γ -T	γ -T-3	δ -T	δ -T-R
Sunflower	56.4	± 0.03	2.48	0.3	0.4	0.03	0.09	
Peanut	14.1	± 0.03	0.4	0.4	13.1	0.03	0.92	
Soya	17.9	± 0.03	3.8	0.4	60.3	0.08	3.1	
Cottonseed	40.4	± 0.03	0.2	0.9	38.3	0.09	0.5	
Corn	27.2	5.4	0.2	1.1	86.6	6.2	3.8	
Olive	9.0	± 0.03	0.2	0.4	0.8	0.03	0.01	
Palm (raw)	20.6	39.2	± 0.1	2.8	± 0.1	43.6	3.6	10.1
Wheat germ	133.0	± 2.6	71.0	18.1	26.0		27.1	
Almond	20.7		0.3		0.9			
Apricot kernel	0.8				22.4		0.4	
Peach kernel	6.4		1.4		1.0			
Cocoa butter	0.3		± 0.1		8.4		± 0.1	
Palm oil, middle fraction	± 0.1		± 0.1		0.43		± 0.1	
Shea fat stream	± 0.1		± 0.1		0.43		± 0.1	

المصدر: Belitz and Grosch

٤٠٠ فيتامين ك Vitamin K

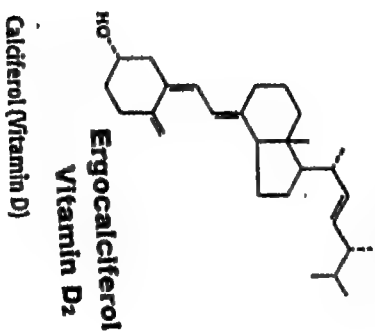
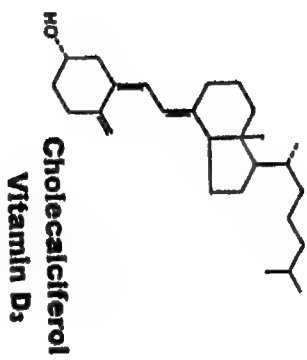
مجموعة فيتامين K عبارة عن مشتقات نافتاكوينون naphthoquinone derivatives والتي تختلف في السلسلة الجانبية. ويدخل الفيتامين في التخليق الحيوي لبعض عوامل التجلط في الدم (البروثرومبين البروكونفيرتين) ويسمى الفيتامين بمانع التجلط.

وتبلغ الاحتياجات اليومية ١-٤ مللجرامات وينتشر وجود الفيتامين في الخضراوات الورقية السبانخ الكرنب والفرنبيط كذلك يوجد في الكبد كمصدر جيد يتأثر فيتامين ك ويهدم بالضوء والوسط القلوي بينما الفيتامين ثابت نسبيا في الأكسوجين الجوي والحرارة.

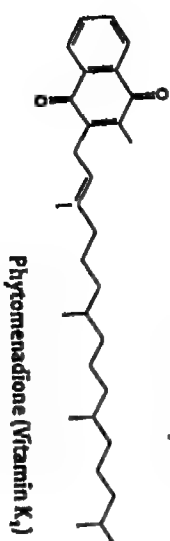
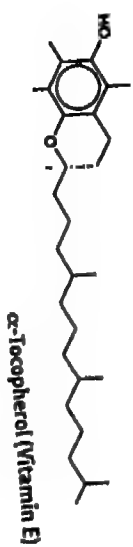
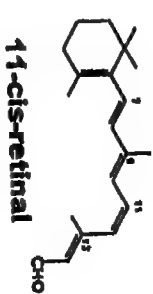
جدول رقم (٦٠): ثبات التوكوفيرول خلال عملية القلي

	Tocopherol total (mg/100 g)	Loss (%)
Oil before deep frying	82	
After deep frying	73	11
Oil extracted from potato chips immed-iatly after production	75	
After 2 weeks storage at room temperature	39	48
After 1 month storage at room temperature	22	71
After 2 month storage at room temperature	17	77
After 1 month kept at -12°C	28	63
After 2 months kept at -12°C	24	68
Oil extracted from French fries immed-iatly after production	78	
After 1 month kept at -12°C	25	68
After 2 months kept at -12°C	20	74

المصدر : Belitz and Grosch (1999)



Calciferol (Vitamin D)



نمط (٢٠): فيتامينات الذوبان في الدهون Fat-Soluble Vitamins

الاعتبارات الواجب مراعاتها عند تقدير الفيتامينات

- ١- يجب تلافى تأثير العوامل المؤثرة على نشاط الفيتامينات قبل تقديرها والتي من شأنها التأثير على دقة التقدير، هذه العوامل مثل الحرارة الأكسوجين الحموضة الضوء.
- ٢- يجب اختيار الطريقة المناسبة لتقدير الفيتامين بما يتلاءم مع الدقة والحساسية المطلوبة والتكاليف ومدى تطبيق الطريقة على العينة.
- ٣- يجب اتباع طريقة الاستخلاص الخاصة بكل فيتامين للمحافظة عليه:
أ- يستخلص فيتامين ج أو حمض الأسكوربيك باستخدام حمض الميتافوسفوريك والأستيك أو الأكساليك على البارد.
ب- يستخلص فيتامينات ب٢، ب١ بالغلان أو الاوتكلاف فى وسط حمضى مع معاملة إنزيمية.
ج- يستخلص النياسين بالاتوكلاف فى وسط حمضى فى حالة الأغذية التى لا تحتوى على حبوب أو فى وسط قلوى فى حالة المنتجات الحبوب.
- د- فيتامينات A , E , D تستخدم المذيبات العضوية فى استخلاصها والتصبين ثم إعادة الاستخلاص بالمذيبات العضوية.
- ٤- إضافة مضادات الأكسدة Antioxidants أثناء استخلاص فيتامينات A , E , D نظرا لحساسية وعدم ثبات هذه الفيتامينات.
- ٥- يفضل حمض الميتافوسفوريك فى استخلاص فيتامين ج فى الأغذية مرتفعة البروتينات نظرا لكفاءة الحمض فى ترسيب البروتينات.
- ٦- يجب حفظ حمض الميتافوسفوريك (سائل الاستخلاص) فى الثلجة حيث إنه يتحول ببطء فى حرارة الجو العادى إلى حمض فوسفوريك.
- ٧- يجب تقدير قوة الصبغات المستخدمة فى تقدير الفيتامينات فور تحضيرها (مثل صبغة ٢ ، ٦ داي كلوروفينول اندوفينول) .

٨- حفظ الصبغات المستخدمة فى تقدير الفيتامينات فى زجاجات داكنة اللون ومبرد حتى لا تفقد قوتها.

٩- فى حالة الأغذية المجففة (معاملة بغاز ثانى أكسيد الكبريت) يجسب نقع العينة مع ٢٠٠ مل من حمض ميثافوسفوريك ٦% أو حمض أكساليك ٢% لمدة ١٥ - ٣٠ دقيقة.

١٠- فى حالة الأغذية المحتوية على صبغات حمراء يفضل استعمال الطرق الفوتومترية Photometric methods.

١١- الأغذية المحفوظة فى علب صفيح يحتمل تلوث المادة الغذائية بآثار من الحديد ولذا يفضل إضافة حمض خليك ٨% إلى سائل الاستخلاص لمنع الحديد من التداخل.

١٢- يجب أن تكون عمليات الوزن والمعايرة أو التقدير سريعة بقدر الإمكان لتلافى حدوث أكسدة فى حالة الفيتامينات الحساسة لذلك.

١٣- فى حالة وجود عكارة عند استخلاص الفيتامين يفضل استخدام الطرد المركزى بدلا من الترشيح لتلافى حدوث أكسدة.

١٤- إضافة اسيتون فى حالة الأغذية المعاملة بالكبريت حتى يقوم بحجز غاز ثانى أكسيد الكبريت حتى لا يتداخل فى التفاعل كما فى حالة تقدير فيتامين ج.

١٥- يجب تلافى تسداخل المركبات المختلفة فى عمليات تقدير الفيتامينات بالطرق المختلفة حتى نحصل على دقة عالية من التقدير . مثال ذلك إضافة حمض بوريك عند تقرير فيتامين ج بطريقة الوميض لمنع تداخل حمض البروفيك.

الرماد والعناصر المعدنية فى الأغذية

Ash and Minerals in Foods

يعرف الرماد Ash بأنه الجزء غير العضوى المتبقى بعد الحرق الكلى أو أكسدة المادة العضوية فى العينة الغذائية بحيث تصبح خالية تماما من الكربون.

وتعبر الرماد عن محتوى المادة الغذائية من العناصر المعدنية Minerals حيث تقسم هذه العناصر المعدنية إلى:

٠٠١ عناصر رئيسية تشمل الكالسيوم Calcium الفوسفور Phosphorus البوتاسيوم Potassium الكلور Chloride الصوديوم Sodium ماغنسيوم Magnesium.

٠٠٢ عناصر صغرى تشمل الحديد Iron الزنك Zink النحاس cuppor منجنيز Manganese يود Iodine موليبيديوم.

كما تقسم العناصر المعدنية طبقا لأهميتها الحيوية إلى عناصر معدنية أساسية Essential elements تقوم بدور مهم فى الوظائف الحيوية وتشمل الحديد النحاس الزنك المنجنيز الكلوبلت والكلوريد الفانديوم الكروميوم السينيلىوم الموليبيديوم النيكل البورون، كما توجد عناصر معدنية غير أساسية non-essenfial elemeits ليس لها أى دور حيوى مثل القصدير والألمونيوم.

وتتضح أهمية المحتوى من العناصر المعدنية فى الماء وفى الأغذية ومنتجاتها من إدراك الخصائص التالية:

٠٠١ القيمة التغذوية لهذه العناصر وأهميتها لجسم الإنسان.

٠٠٢ الخصائص الحيوية والفسىولوجية لبعض العناصر المعدنية.

٣- التأثير السام الناشئ عن بعض العناصر المعدنية أو كنتيجة لزيادة تركيزها عن الحد المسموح بها مثل الزئبق الكاديوم الرصاص الألمونيوم.

٤- الأضرار الصحية الناشئة عن نقص أو زيادة بعض العناصر المعدنية في الجسم مثل نقص الكالسيوم الذي يؤدي إلى هشاشة ولين العظام، زيادة الصوديوم الذي يؤدي إلى ارتفاع ضغط الدم. ٥- بعض العناصر المعدنية لها خصائص وظيفية في قوام الأغذية.

وجدير بالذكر أن محتوى الأغذية الطازجة من الرماد نادرا ما يكون أكثر من ٠,٥%، كما أن الزيوت والدهون النقية بصفة خاصة تحتوي على تركيز منخفض وقد لا تحتوي على عناصر معدنية، بينما تحتوي اللحوم المجففة على تركيز مرتفع يصل إلى ١١,٦% على أساس الوزن الرطب.

وتتراوح نسبة الرماد في الزيوت والدهون والشورتنج بين صفر و ٤٩% بينما منتجات الألبان فيتراوح الرماد فيها بين ٠,٥ و ٢,١%، الفاكهة والخضراوات وعصائرها ما بين ٠,٢ و ١,٦% - الفاكهة المجففة تصل إلى ٢,٤ و ٣,٥% - الدقيق والحبوب بين ٠,٣ و ٢,٤% وترتفع نسبة الرماد في الحبوب ومنتجاتها المخلوطة بالردة لأن الأخيرة غنية بالعناصر المعدنية.

وتحتوي المكسرات ومنتجاتها على ٠,٨ و ٣,٤% رماد، واللحوم والدواجن والأغذية البحرية على ٠,٧ و ٢,٣%.

ويوضح جدول (٦١) مستوى وتركيز العناصر المعدنية الكبرى في الأغذية ومنتجاتها، كما يوضح جدول (٦٢) تركيز العناصر المعدنية في جسم الإنسان وكذلك الاحتياجات اليومية من هذه العناصر.

وتؤثر المعاملات التكنولوجية على محتوى الأغذية من العناصر المعدنية، فالأغذية المعلبة تتراوح نسب الفقد من عناصر المنجنيز والزنك والكوبلت ما بين ٤٠ و ٨٩% بينما نسب الفقد عند طحن القمح ما بين ٧٦ و ٨٩% في الحديد، ١٦% لعنصر السيليوم وما بين ٦٨ و ٨٩% في عناصر الزنك والنحاس والكوبلت والمنجنيز، وفي صناعة ضرب الأرض تتراوح نسب الفقد في هذه العناصر ما بين ٢٦ و ٧٥%.

جدول (٦١): محتوى بعض الأغذية من العناصر المعدنية الرئيسية

Food product	Na	K	Ca	Fe	P
Milk and dairy products					
Bovine milk, raw, high quality	48	157	120	0.046	92
Human	16	53	31	0.08	15
Butter	5	16	13	-	21
Cheese					
Emmental (45% fat)	450	107	1,020	0.31	0.36
Camembert (60% fat)	944	105	400	0.58	310
Camembert (30% fat)	900	120	600	0.17	540
Eggs					
Chicken egg yolk	51	138	140	7.2	590
Chicken egg white	170	154	11	0.2	21
Meat and fish					
Beef, whole carcass, lean	58	342	11	2.6	170
Herring	117	360	34	1.1	250
Eel	65	217	17	0.6	223
Cereals and cereal products					
Wheat, whole kernel	7.8	502	43.7	3.3	4.6
Wheat flour, type 405	2.0	108	15	1.95	-
Wheat flour, type 550	3.0	126	16	1.1	95
Wheat germ	5	837	69	8.1	1,100
Wheat gluten	2	1,390	43	3.6	1,240
Rye, whole kernel	40	530	64	-	373
Rye flour, type 997	1	240	31	2.2	-
Corn, whole kernel	6	330	25	-	256
Corn flakes	915	139	13	2.0	59
Oat flakes	5	335	54	4.6	391
Rice, unpolished	10	150	23	2.6	325
Rice, polished	6	103	6	0.6	120

تابع جدول (٦١): محتوى بعض الأغذية من العناصر المعدنية الرئيسية

Food product	Na	K	Ca	Fe	P
Vegetables and fruits					
Watercress	12	276	180	3.1	64
Mushrooms (cultivated)	8	422	8	1.26	123
Chicory	4.4	192	26	0.74	26
Peas, green	2	304	24	1.84	108
	4	421	35	2.0	49
Kale	42	490	212	1.9	87
Potatoes	3.2	443	9.5	0.8	50
Head lettuce	10	224	37	1.1	33
Lentils, dried	4	810	74	6.9	412
Carrots	60	290	41	0.66	35
Brussels sprout	7	411	31	1.1	84
Spinach	65	633	126	4.1	55
Tomato	6	297	14	0.5	26
White cabbage	13	227	46	0.5	28
Apple	3	144	7	0.48	12
Orange	1.4	177	42	0.4	23
Apricots	2	278	16	0.65	21
Strawberry	2.5	147	26	0.96	29
Grapefruit	1.6	180	18	0.34	17
Rose hips	146	291	257	-	258
Currants-red	1.4	238	29	0.91	27
Currants-black	1.5	310	46	1.29	40
Cherries-sour	2	114	-	0.6	7
Plums	1.7	221	14	0.44	18
Sea buckthorn	3.5	133	42	0.44	9

المصدر : Beltiz and Grosch (1999)

جدول (٦٢): الاحتياجات اليومية لجسم الإنسان من العناصر المعدنية

Element	Content (mg/kg body weight)	Intake (mg/day)
<i>Essential</i>		
Fe	60	15
F	37	2.5
An	33	0.22
Si	14	3.3
Cu	1.5	3.2
B	0.7	1.34.3
V	0.3	0.02
As	0.3	0.02-0.03
Se	0.2	0.07
Mn	0.2	2.48
I	0.2	0.2
Ni	0.1	0.4
Mo	0.1	0.3
Cr	0.1	0.005-0.2
Co	0.02	0.002-0.1
<i>Nonessential</i>		
Rb	4.6	1.2
Br	2.9	7-5
Al	0.9	5-35
Ba	0.3	1.3
Sn	0.2	4.0
Ti	0.1	0.9
Au	0.1	
Sb	0.1	
Tc	0.1	0.2
Li	0.03	2.0
Cs	0.02	
U	0.001	
Bi	0.0004	

المصدر : (1999) Beltz and Grosch

جدول (١٢): تقسيم الأغذية تبعاً لمحتواها من العناصر المعدنية الرئيسية

	Rich	Average	Poor			
Sodium (Na=23)	Salted cooked meats Sauerkraut Fish preserves Matured cheeses Bread	1000-3000 600 400-750 400-850 500	Fresh meat Milk Saltwater fish Eggs Spinach,celery Carrot, artichoke Fresh meat Pork, milk Common vegetables Fish Bread Fruits	60-70 50 75-100 130 100 50 300 150 200-300 300 100 150-300	Pasta (raw) Flour,rice Fruits Cabbage,radish Other vegetables	5 3 3 10-15 1-6
Potassium (K=39)	Ham Lentils Stone fruits Potato	600 1200 600 500	Fresh meat Pork, milk Common vegetables Fish Bread Fruits	300 150 200-300 300 100 150-300	Honey Butter	5 15
Calcium (Ca=40)	Comte cheese Roquefort cheese Fish	1000 700 300	Milk Soft cheese Onion, cress Leek	125 170 100-200 60	Apple, peach Fruit (others) Meat Bread, pasta Ham Meat Fish Milk	7 25-50 15 20 10 35 20-30 12
Magnesium (Mg=24)	Cocoa, soya Almonds	300-400 250	Maize,barley Wholemeal bread White bread Vegetables Milk, bread Pasta(raw) Vegetables Meat, fish	125 90 60 40-80 100 165 80-12 200	Pulpy fruits Butter	20-30 15
Phosphorus (P=31)	Comte cheese,soya Stone fruits Roquefort, lentils	600 450 400				

المصدر Alais and Linden (1991)

جدول (٦٤): محتوى بعض الأغذية من الرماد

<i>Food Item</i>	<i>Percent Ash (wet weight basis)</i>
Cereals, bread, and pasta	
Rice, brown, long-grain, raw	1.5
Corn meal, whole-grain, yellow	1.1
Hominy, canned, white	0.9
White rice, long-grain, regular, raw, enriched	0.6
Wheat flour, whole-grain	1.6
Macaroni, dry, enriched	0.7
Rye bread	2.5
Dairy products	
Milk, whole, fluid	0.7
Evaporated milk, whole	1.6
Butter, with salt	2.1
Cream, fluid, half and half	0.7
Margarine, hard, regular, soybean	2.0
Yogurt, plain, low fat	0.7
Fruits and vegetables	
Apples, raw, with skin	0.3
Banans, raw	0.8
Cherries, sweet, raw	0.5
Raisins	1.8
Potatoes, raw, skin	1.6
Tomatoes, red, ripe, raw	0.4
Meat, poultry, and fish	
Eggs, whole, raw, fresh	0.9
Fish fillet, battered or breaded, and fried	2.5
Prok, fresh, leg (ham) whole, raw	0.9
Hamburger, regular, single patty, plain	1.7
Chicken, broilers or fryers, breast meat only, raw	1.0
Beef, chuck, arm pot roast, raw	0.9

المصدر (USDA (1997

ويمكن تقسيم الأغذية المختلفة تبعا لمحتواها من العناصر المعدنية الرئيسية إلى أغذية غنية وأخرى متوسطة المحتوى وأخرى فقيرة في العناصر المعدنية كما هو موضح في الجدول رقم (٦٣).

ويمكن التعبير عن محتوى الأغذية من الرمد على أساس الوزن الجاف أو على أساس الوزن الرطب للينة الغذائية جدول رقم (٦٤)

وطبقا للمواصفات القياسية المصرية لا يزيد الحد الأقصى المقبول للمتناول المسموح به بالمليجرام / كجم من وزن الجسم كما هو موضح:

م	الملوث	المتناول المأخوذ اليومي مجم / كجم من وزن الجسم	المتناول المأخوذ الأسبوعي مجم / كجم من وزن الجسم
١	الزئبق	٠,٠٠٢	
٢	الكاديوم	—	٠,٠٠٦٧-٠,٠٨٣
٣	النحاس	٠,٠٥ ٠,٠٥	..
٤	الحديد	٠,٨	..
٥	الرصاص	—	٠,٥-٠,٢٥ للكبار - ٠,٢٥ للأطفال
٦	الزئبق	—	٠,٠٠٥
٧	ميثيل الزئبق	—	٠,٠٠٣٣ كزئبق
٨	القصدير	٢٠	
٩	الزنك	٠,٣ ١	

كذلك فإن الحدود القصوى للمعادن الثقيلة في الأغذية بالمليجرام لكل كيلوجرام من وزن السلعة يمكن إيضاها كما يلي طبقا للمواصفات القياسية المصرية.

العصائر والمشروبات:

اسم المنتج	زرنخ	رصاص	نحاس	زنك	حديد	مجموع النحاس وزنه والحديد	قصدير
- لب وعصائر الخضار والفاكهة وخليط العصائر للاستهلاك المباشر ومركبات العصائر عند اعدادها للاستهلاك المباشر	٠,٢	٠,٣	٥	٥	١٥	٢٠	١٥٠
- المشروبات السكرية الغازية وغير الغازية والشراب عند اعداده للاستهلاك المباشر	٠,١	٠,٢	-	-	١٥	-	١٥٠

الخضار ومنتجاتها:

زرنخ	رصاص	نحاس	قصدير	كالسيوم
٠,٢	٠,٣	٥	١٥٠	-
٠,٢	٠,٥	-	١٥٠	٠,١
٠,٢	٠,٥	-	١٥٠	٠,١
٠,١	٠,٢	-	-	٠,١
٠,٢	٠,٣	٥	١٥٠	٠,١
٠,٢	٠,٣	٥	١٥٠	٠,١

الفاكهة ومنتجاتها:

زرنخ	رصاص	نحاس	قصدير
٠,٢	٠,٣	٥	١٥٠
٠,١	٠,٢	١٠	-

الحبوب والبقول والبذور

كادامبوم	زنبق	رصاص	زرنيخ	الحبوب والبقول والبذور
٠,١	٠,٠٥	٠,٥	٠,٥	

الكاكاو ومنتجاته:

حديد	نحاس	رصاص	زرنيخ	
٢	٠,٤	٠,٥	٠,٥	- زبدة كاكاو
--	١٥	١	٠,٣	-- الشيكولاته
--	٣٠	١	٠,٣	- الشيكولاته غير المعلاة
--	٥٠	١	٠,٣	-- الكاكاو البودرة
--	٥٠	١	٠,٣	- الكاكاو المخروط بالسكر
-	--	١	٠,٣	٠٠ لوز كاكاو
-	-	١	٠,٣	٠٠ كاكاو متكامل
--	--	١	٠,٣	٠٠ عجينة كاكاو
-	-	١	٠,٣	-- مسحوق كاكاو

السكاكر:

نحاس	رصاص	زرنيخ	
١	٠,٥	٠,٣	-- السكر الأبيض
٢	٠,٥	٠,٣	٠٠ السكر المبلور
١٠	٠,٥	٠,٣	٠٠ السكر الناعم
٢	٠,٥	٠,٣	- الديكستروز الجاف واللامائي وأحادي الماء
٥	٠,٥	٠,٣	-- شراب الجلوكوز وشراب الجلوكوز الجاف
٢	٠,٥	٠,٣	٠ اللاكتوز
٢	٠,٥	٠,٣	الفركتوز

الزيوت والدهون:

زربليخ	رصاص	نحاس	حديد
٠,١	٠,١	٠,١	١,٥
- جميع الزيوت المكررة المعدة للاستهلاك الادمى والدهون والمرجرين			
٠,١	٠,١	٠,٤	٥
- الزيوت البكر للفول السودانى وعباد الشمس والثلجم والذرة والسمنم والخردل وجوز الهند والنخيل والزيتون			

الألبان ومنتجاتها:

زربليخ	رصاص	نحاس	زرك	حديد	زربليخ	كالميوم	القصدير
-	٠,١	٠,١	-	١,٥	-	-	٥٠
-معجون الجبن منخفض الدهن اللبن							
-	٠,٥	٥	-	٢٠	-	-	٥٠
-مسحوق شرش اللبن الغذائى الحلو							
-	٠,٥	٥	-	٥٠	-	-	٥٠
- مسحوق شرش اللبن الغذائى الحامض							
-	٢٠	٢	-	٥	-	-	٥٠
-كازينات الألبان الغذائية							
٠,٢٥	١,٣	٠,٣	٢٠	-	٠,٢	٠,٥	٥٠
- الجبن المطبوخ المحتوى على زيوت نباتية							
٠,١	٠,١	٠,١	-	١,٥	-	-	٥٠
- الزبد والمسلى الطبيعى بقرى وجاموسى والقشدة							

الأسماك ومنتجاتها:

رصاص	ميثيل	زئبق	كاديوم
١٢٠	٠,٥	-	٠,١
- الأسماك الطازجة والمجمدة والمعلبة والمملحة والمدخنة والجمبرى المجمد والمجفف والمعلب والكابوريا المعلبة			

اللحوم ومنتجاتها:

زئبق	رصاص	نحاس	زنك	كاديوم	قصدير
-	٠,٥	-	-	-	١٠٠
-اللانسون عبوات صفيح					
-	٠,٥	-	-	-	٥٠
- لانشون عبوات أخرى					
-	٠,٥	-	-	-	١٠٠
- كورند بيف عبوات صفيح					
-	٠,٥	-	-	-	٥٠
- كورند بيف عبوات أخرى					
٠,٢	٠,٣	٥	٥	-	١٠٠
- شوربة مجففة					
٠,١	٠,٥	١٥	٢٠	-	١٠٠
- سحق معلب					
٠,١	٠,٥	١٥	٢٠	-	٥٠
- سحق مجمد					
-	-	-	-	-	-
- الكبد والكلية ومنتجاتها					

المضافات الغذائية

زئبق	رصاص	نحاس	زنك	حديد	مجموع المعادن الثقيلة	لاتيمون
- لون بونسو ٠,٤	٣	١٠	١٠			
- لون أصفر الغروب	١	١٠	١٠			
- لون كارموزين	١	١٠	١٠			
- لون الاخضر الثابت	٠,٣	١٠			٤٠	٥٠
- لون الاسود اللامع	٣	١٠				
- لون الأزرق اللامع	٣	١٠				
- لون طرطزين	٣	١٠				
- لون الازوجرانين	٣	١٠			٤٠	-
- ثاني أكسيد التيتانيوم	٥	٢٠	٥٠			١٠٠
- لون الاندوجوتين	٣	١٠				
- لون استر الايثيل لحمض	٣	١٠			٢٠	
الكاروتونيك بيتا ابو ٨						
- لون الاباتو	٣	١٠			٤٠	-
- لون بيتا ابو ٨ كاروتينال	٣	١٠			٢٠	-
- لون الاريثروزين	٣	١٠	٥٠		٤٠	-
- لون الكرامل	١	٢			٢٥	-
- لون الكركم	٣	١٠			٤٠	-
- لون بيتا كاروتين المخلق	٢	١٠			٢٠	-
- حمض البنزويك	١	٥				
- حمض البروبيونيك	٢	١٠		٢		
- حمض الاسكوربيك	٢			٢	١٠	
- حمض الستريك	٠,٣			٥	١٠	
- حمض السوربيك	خالى	خالى			خالى	
- الخل	١	١		١٠	١٠	
- ثاني أكسيد الكبريت وحمض	١					
الكبريتوز						
- مكسبات الطعم والرائحة فى	٠,٥	١,٥	١٠			
المياه الغازية						
- مكسبات الطعم فى المسلى	٢	١٠	٣٠			
الصناعى والرائحة فى الصابون						
- مضادات الأكسدة فى الزيوت	خالية	خالية	خالية		خالية	
والدهون والصابون						
- الفاتوكويرول الراسيمى	٣	١٠			٢٠	

الاعتبارات الواجب مراعاتها عند تقدير الرماد الكلى

- ١- تتراوح وزنة العينة الغذائية المراد تقدير محتواها من الرماد ما بين ٢ ١٠ جرامات بصفة عامة ويتوقف مقدار الوزنة المأخوذة للتحليل على نسبة الرماد المتوقعة فى العينة.
- ٢- يجب المحافظة على العينة الغذائية من التلوث بأى من العناصر المعدنية.
- ٣- الماء المستخدم فى التجفيف يجب أن يكون ماء مقطراً خالياً من الأيونات Distilled deionized water.
- ٤- يجب تجفيف العينة الغذائية قبل إجراء الحرق المبدئى مع تقدير نسبة الرطوبة فيها حتى يمكن حساب نسبة الرماد على أساس الوزن الجاف ويجرى عادة تقدير محتوى الرماد فى نفس العينة التى تم تقدير نسبة الرطوبة فيها.
- ٥- يجب ترك العينات الغذائية المرتفعة فى محتواها من السكريات فترة من الزمن حتى يتم تخمرها والتخلص من الفقاعات الغازية قبل إجراء الحرق المبدئى لها وذلك لتقليل ومنع حدوث أى فوران داخل فرن الحرق.
- ٦- العينات الغذائية المرتفعة فى نسبة الزيت أو الدهن تستغرق وقت أطول لإتمام عملية الحرق المبدئى، ولذا ينصح باستخلاص الزيت أو الدهن منها، كما يفضل إجراء الحرق المبدئى على درجة حرارة منخفضة وباستخدام لهب متحرك لتلافى اشتعال العينة.
- ٧- يفضل إضافة جزء من الفازلين أو زيت زيتون خال من الرماد إلى العينة أثناء إجراء عملية الحرق المبدئى وذلك لمنع حدوث فوران أو طرشة وتقليل درجة انتفاخ العينة عند الحرق.
- ٨- يمكن ترطيب الرماد بالماء أثناء عملية الحرق المبدئى مع الاستعانة بمحرك زجاجى للإسراع من العملية والمساعدة على عدم تطاير الرماد أثناء الوزن.

٩- فى حالة تكون كتل منصهرة أثناء الحرق فى الفرن ينصح بترك العينة حتى تبرد ثم تذاب الأملاح فى الماء وترشح على ورق ترشيح خال من الرماد ashless ثم إعادة حرق الورقة بمحتوياتها .

١٠- يفضل أن يكون حجم البوتقة المستعملة متوسطا ما بين ٣٠-٥٠ ملليمتر، ذات فوهة واسعة وقاع مسطح وغير قابلة للتفاعل مع الرماد أو التآكل ولا تفقد جزءا منها أثناء عملية الحرق داخل الفرن.

وتختلف أنواع البواتق المستخدمة تبعاً لمواصفاتها، فهناك البواتق الكوارتز Quartz crucibles وهى مقاومة للأحماض والهالوجينات على درجات الحرارة العالية، وكذلك بواتق Vyrex Gooch وهى تتحمل حتى ٥٠٠م فقط، كما توجد بواتق البورسيلين porcelin وهى تشبه البواتق الكوارتز فى مواصفاتها ولكنها تتحطم مع التغير السريع فى درجات الحرارة، كما توجد البواتق الصلبة Steel crucibles وهى مقاومة للأحماض والقلويات ولكنها تتركب من عنصرى الكروميوم والنيكل مما يعتبر مصدراً لتلوث العينة بهذه العناصر. وأخيراً توجد بواتق البلاتينيوم platinum وهى من أفضل أنواع البواتق ولكنها مكلفة للاستخدام الروتينى عند تقدير الرماد فى عدد كبير من العينات الغذائية.

١١- يجب التأكد من عدم زيادة درجة حرارة فرن الحرق أكثر من اللازم ٥٥٠ ٦٠٠م حيث إن ارتفاع درجة الحرارة عن هذا المعدل يسبب:

أ- تطاير بعض مكونات الرماد مثل الكلوريدات والصوديوم والبوتاسيوم.

ب- انصهار الرماد وتكوين كتلة صلبة مما يصعب من اكتمال عملية الحرق كما تتكون طبقة من الأكاسيد تحيط بالكتلة الصلبة.

ج- قد تتحول الكربونات إلى أكاسيد وتتصهر مركبات الفوسفور والفوسفات.

١٢- يجب عمل تكرار للعينة عند تقدير محتواها من الرماد ثم يحسب المتوسط الحسابى وذلك لتلافى التفاوت فى تقدير الفقد فى المواد المتطايرة

أو اختلاف مدى تحلل الكربونات أو احتمال امتصاص الرماد لجزء من رطوبة الجو أو وزن البواتق وهي ساخنة.

ويختلف تركيب و نسبة الرماد في الأغذية تبعا للعوامل الآتية:

١ طبيعة المادة الغذائية.

٢ عوامل خاصة بظروف عملية الحرق تشمل:

أ طرق تجهيز العينة.

ب طبيعة البوتقة التي يجري فيها الحرق.

ج درجة حرارة الحرق.

د زمن الحرق.

وكما ذكر سابقا فإن المواد الغذائية تختلف فيما بينها تبعا لنوعية العناصر المعدنية الداخلة في تركيبها ونسبة تلك العناصر ، وبالتالي تتوقف موضوعة وقلوية الرماد على نوع المادة الغذائية ومن المعروف أن رماد الفواكه والخضراوات فليسوى التأثير ، أما رماد اللحوم ومنتجاتها وبعض الحبوب الغذائية نجد أنه حمضي التأثير وترجع قلوية الرماد لوجود أملاح الستريك والطرطريك والماليك والتي تتحول بالحرق إلى كربونات كذلك فإن كلوريد الصوديوم يسبب زيادة في قلوية الرماد الناتج بعد الحرق.

وعادة تستمر عملية الحرق حتى تحصل على رماد خال من أي كربون مع تجانس اللون سواء كان أبيض اللون أو رماديا أو أحمر أو أزرق مخضر تبعا لنوع العنصر المعدني السائد في تركيب الرماد.

أهمية تقدير الرماد والعناصر المعدنية في مجال التصنيع الغذائي

١- يعبر محتوى المادة الغذائية من الرماد عن محتواها الكلى من العناصر المعدنية.

٢- يستدل من تقدير محتوى المادة الغذائية من الرماد على القيمة الغذائية لها.

٣- يستفاد من تقدير الرماد فى الناتج النهائى لصناعة السكر والنشا والجيلاتين والبكتين والخميرة فى ضبط عمليات التصنيع حيث يلزم أن يكون محتوى هذه المنتجات من الرماد منخفضا.

٤- يستدل من نسبة الرماد بالدقيق فى صناعة الطحن على نسبة الاستخلاص.

٥- تقييم جودة العلائق المقدمة للدواجن والماشية.

٦- كشف الغش فى بعض المنتجات الغذائية.

٧- يمكن عن طريق تقدير قلوية الرماد التمييز بين خل الفاكهة والخل المقطر كذلك تقدير الاتزان الحامضى القاعدى فى بعض المنتجات.

٨- كشف ثلوث الأغذية بعناصر المبيدات الحشرية.

٩- للعناصر المعدنية أهمية حيوية تتلخص فيما يلى:

أ- تعمل العناصر المعدنية كالكتروليتات.

ب- تدخل بعض العناصر فى تركيب الإنزيمات.

ج- بعض العناصر الغذائية مثل البولى سكريدات البروتينات ومشتقاتها الفتيات الأحماض العضوية ترتبط مع بعض العناصر وقد يشجع ذلك أو يثبط امتصاصها فى جسم الإنسان.

د- العناصر المعدنية قد تشجع أو تثبط النشاط الإنزيمى.

هـ- العناصر المعدنية تؤثر على قوام الغذاء.

وجدير بالذكر فإن نسبة الرماد والعناصر المعدنية تختلف بين المنتجات والمواد الغذائية تبعا لعدة عوامل تتلخص فيما يلى:

أ- العوامل الوراثية.

ب- العوامل المناخية.

ج- المعاملات الزراعية.

د- تركيب التربة الزراعية.

هـ- درجة النضج للمحاصيل الزراعية عند الحصاد.

و- معاملات التصنيع الغذائى.

قلوية الرماد Alkalinity of ash

تستخدم قلوية الرماد كدلالة على جودة الفاكهة وعصائرها ومن المعروف فإن أملاح السترات citrates والمالات malates والطرترات Tratarates تكون كربونات.

وتتلخص الطريقة فيما يلي:

يوضع الرماد المتحصل عليه في طبق بلاتينيوم ثم يضاف ١٠ مل من محلول ٠,١ ع حمض هيدروكلودريك HCl. يضاف ماء مغلي ويسخن في حمام مائي ثم يبرد وتنقل المحتويات إلى ورق مخروطي، ثم يعادل الحمض الزائد بواسطة محلول ٠,١ ع أيدروكسيد صوديوم باستخدام دليل مثيل أورانسج. ويعبر عن قلوية الرماد بعدد ملليترات محلول ٠,١ ع أيدوركسيد الصوديوم لكل ١٠٠ جرام عينة.

وهناك أربع طرق لتقدير الرماد الكلي في الأغذية هي:

- الحرق الجاف Dry ashing.
- الحرق الرطب wet ashing ..
- الحرق باستخدام الحرارة المنخفضة Low temperature plasma ashing.
- الحرق بالميكروويف Micro wave ashing.

وعموما يمكن إيجاز هذه الطرق فيم يلي:

أولاً: الحرق الجاف Dry ashing

ويتم حرق العينة في بوتقة داخل فرن الحرق Muffle furnace على درجة حرارة ٥٢٥ ± ٥٠م حيث تتبخر الرطوبة والمواد الطيارة، بينما تحرق المادة العضوية وتتأكسد إلى ثاني أكسيد الكربون وأكاسيد نيتروجينية تتطاير أثناء الحرق، بينما تتحول العناصر المعدنية إلى أكاسيد Oxides وكبريتات Sulfates فوسفات Phosphates كلوريدات Chlorides سليكات Silicates.

وتتلخص الطريقة فيما يلي:

- ١- يزن ٥ ١٠ جرامات من العينة الغذائية الجافة فى بوتقة ثم يجرى عليها عملية الحرق المبدئى على لهب بنزن.
- ٢- ضع البواتق فى فرن الحرق nuffle furnace على درجة ٥٢٥ ٥٥٠م لمدة ١٢ ١٨ ساعة.
- ٣- برد الفرن حتى ٢٢٠م ثم افتح الفرن، وبراى عدم فتح الفرن قبل ذلك حتى لا يحدث تطاير للرماد وفقد فى كميته.
- ٤- تنقل البواتق سريعا مغطاة إلى مجفف زجاجى تمهيدا لعمليات الوزن على الميزان الحساس.
- ٥- احسب نسبة الرماد كما يلى:

$$\text{نسبة الرماد على أساس الوزن الجاف} = \frac{\text{الوزن الجاف} \times \text{وزن البوتقة فارغة}}{\text{وزن العينة الرطبة} \times \text{معامل المادة الجافة}} \times 100$$
$$\text{معامل المادة الجافة} = \text{نسبة المواد الصلبة} \div 100$$

ثانيا: الحرق الرطب Wet ashing

وفيه يتم أكسدة المركبات العضوية باستخدام أحماض أو عوامل مؤكسدة Oxidizing agents أو كليهما ثم تذاب العناصر المعدنية، وتسمى هذه الطريقة بالأكسدة أو الهضم الرطب Wet oxidation or digestion كما أن هذه الطريقة تستخدم عند تقدير وتحليل العناصر المعدنية أو تحليل التسمم المعدنى.

وجدير بالذكر فإن استخدام حمض واحد فى عملية الهضم أو الأكسدة لا يعطى أكسدة سريعة وكاملة للمواد العضوية، بينما يستخدم حمض النيتريك مع حمض الكبريتيك أو البيركلوريك وكلورات البوتاسيوم أو كبريتات البوتاسيوم، ويعتبر مخلوط حمض النيتريك مع البيركلوريك من أسرع الجواهر المستخدمة فى عملية الأكسدة أو الهضم وذلك بالمقارنة بمخلوط حمض الكبريتيك مع النيتريك.

وتتلخص الطريقة فيما يلي:

- ١- يزن جرام من العينة الجافة فى كأس زجاجى سعة ١٥٠ مل.
- ٢- يضاف ١٠ مل حمض نيتريك HNO_3 ويترك فترة تصل إلى ٢٤ ساعة إذا احتوت العينة على زيت أو دهن.
- ٣- يضاف ٣ مل من محلول ٦٠% حمض بيركلودريك HClO_4 ثم يسخن ببطء على درجة ٣٥٠م حتى يتبخر حمض النيتريك.
- ٤- استمر فى عملية التسخين والغليان حتى تصاعد الدخنة، حمض البيركلوريك ثم ضع زجاجة ساعة على الكأس حتى تصبح العينة عديمة اللون. مع مراعاة عدم جفاف العينة.
- ٥- يترك الكأس حتى يبرد ثم تغسل زجاجة الساعة بأقل كمية من الماء المقطر الخالى من الأيونات distilled deionized water ثم يضاف ١٠ مل من محلول ٥٠% حمض كلورديك HCl .
- ٦- تنقل المحتويات إلى دورق معيارى سعة ٥٠ مل ويخفف بالماء المقطر.

ثالثا: طريقة الحرق باستخدام درجة الحرارة المنخفضة

Low temperature plasma ashing

وفى هذه الطريقة يستخدم جهاز زجاجى مفرغ بواسطة مضخة تفريغ وفسيه يتم إدخال كمية صغيرة من الأكسوجين كمشجع لعملية الحرق ودرجة الحرارة المستخدمة ٦٥٠م أو أقل ومن مميزات هذه الطريقة تقليل فرصة تطاير العناصر بالمقارنة بطرق الحرق الجاف.

رابعا: طريقة الحرق بالميكروويف Microwave ashing

وهنا تستخدم أشعة الميكروويف فى عملية الهضم أو الأكسدة، ومن مميزات هذه الطريقة تقليل الوقت اللازم إذ تصل إلى ٤٠ دقيقة وهو ما يعادل ٤ ساعات باستخدام طريقة أفران الرماد muffle furnace.

تقدير الرماد القابل للذوبان وغير القابل للذوبان فى الماء

Soluble and insoluble ash in water

يستخدم هذا التقدير كدلالة على نسبة الفاكهة فى منتجات الأغذية المحفوظة والجلى. وتتلخص طريقة التقدير فيما يلى:

- ١- يجرى حرق العينة فى فرن الرماد ويقدر الرماد الكلى.
- ٢- أضف ١٠ مل ماء مقطر إلى البوتقة.
- ٣- تغطى البوتقة بزجاجة ساعة ويسخن حتى الغليان.
- ٤- تمزج المحتويات جيدا ثم يرشح على ورق ترشيح خال من الرماد ashless ثم تغسل ورق الترشيح بماء مقطر ساخن عدة مرات.
- ٥- تجفف ورق الترشيح، ثم أعد الحرق لورقة الترشيح ومحتوياتها لمدة ٣٠ دقيقة.
- ٦- وزن الرماد المتحصل عليه واحسب النسبة المئوية للرماد غير القابل للذوبان فى الماء.
- ٧- احسب النسبة المئوية للرماد القابل للذوبان فى الماء بالطرح من نسبة الرماد الكلى للعينة أو جفف الراشح فى خطوة (٤) ثم أعد الوزن.

الرماد غير القابل للذوبان فى الأحماض Insoluble ash in acid

وهذا التقدير يفيد فى تقدير التلوث السطحى للفاكهة والخضراوات والقمح والأرز وغالبا ما تكون الملوثات سسليكات غير القابلة للذوبان فى الأحماض فيما عدا حمض البروميك HBr.

وتتلخص الطريقة فيما يلى:

يضاف ٢٥ مل من محلول ١٠% حمض الأيدروكلوريك إلى الرماد الكلى أو الرماد غير القابل للذوبان فى الماء ثم يغطى ويغلى لمدة ٥ دقائق،

ثم يرشح على ورق ترشيح خال من الرماد وتغسل الورقة عدة مرات بماء مقطر ساخن، ثم يعاد الحرق للورقة ومحتوياتها لمدة ٣٠ دقيقة. يوزن الرماد المتحصل عليه وتحسب نسبته.

تقدير بعض العناصر المعدنية

١ تقدير الحديد في الأغذية ومنتجاتها

١- توزن العينة الغذائية بما يوازي ٥٠ ٥٠٠ ميكروجرام حديد في بوتقة نظيفة جافة.

٢- يضاف ١٠ مل من مخلوط جليسرول، إيثانول (١ : ١) ثم يجفف على نار هادئة ثم تجرى عملية الحرق في فرن الرماد على درجة ٦٠٠م لمدة ٢٤ ساعة.

٣- بعد انتهاء الحرق يضاف ١ مل حمض نيتريك مركز ثم يبخر للجفاف.

٤- أعد عملية الحرق لمدة ساعة ثم برد وأضف ٥ مل حمض هيدروكلوريك ٦ع وسخن في حمام مائي لمدة ١٥ دقيقة.

٥- رشح خلال ورق ترشيح رقم ١٠٠ في دورق معيارى سعة ١٠٠ مل وأكمل إلى العلامة بالماء المقطر.

٦- خذ ١٠ مل من الراشح في دورق معيارى سعة ٢٥ مل ثم أضف ١ مل من محلول ١٠% هيدروكسيل أمين هيدروكلوريد Hydroxylamin hydrochloride ثم يترك بعض الوقت.

٧- أضف ٥ مل من محلول منظم أسيتات Buffer acetate (محضر من إذابة ٨,٣ جرام خلاص صوديوم في ٢٠ مل ماء في دورق معيارى سعة ١٠٠ مل ثم يضاف ١٢ مل حمض خليك ويكمل الدورق للعلاقة.

٨- يضاف جوهر كشاف مظهر للون ١ مل من محلول ٠,١% أورثو فيتاترولين أو ٢ مل من محلول ٠,١% محلول α α داي بيريديل

ثم يقاس الامتصاص الضوئى فى جهاز الاسبكتروفوتومتر بعد ٣٠ دقيقة على طول موجة ٥١٠ نانوميتر.

عمل المنحنى القياسى للحديد:

١- يذاب ٠,١ جرام من عنصر حديد نقى فى ٢٠ مل حمض هيدروكلوريك مركز ثم يخفف فى ورق معيارى سعة لتر إلى العلاقة. هذا المحلول الأساسى تركيزه ١٠٠ جزء فى المليون.

٢- تحضر تركيزات من المحلول الأساسى السابق بأخذ ٢، ٥، ١٠، ١٥، ٢٠، ٣٠، ٣٥، ٤٠، ٤٥ مل فى دوارق معيارية سعة كسل منها ١٠٠ مل ثم يضاف ٢ مل حمض هيدروكلوريك مركز ويخفف ويكمل إلى العلاقة بالماء المقطر.

٣- يؤخذ ١٠ مل من كل تركيز من التركيزات السابقة وتجرب عليها التجربة كما فى الخطوات السابقة.

٤- يوقع قيم الامتصاص O.D. مع التركيزات ونحصل على منحنى يربط العلاقة بينهما ومن هذا المنحنى يمكن حساب تركيز العينة المجهولة.

تقدير الصوديوم فى الأغذية

يمكن تقدير ملح كلوريد الصوديوم ص كل NaCl بإجراء معادلة لأيون الكلوريد بواسطة الفضة، ونقطة التعادل فى هذا التفاعل تتكون عندما يتحول كل أيونات الكلوريد إلى مركب معقد وفى وجود الزيادة من الفضة يتكون كرومات الفضة، ويجب أن يكون الماء المستخدم فى التجربة سابق غليانه حتى يمكن تلافى تداخل الكربونات الموجودة فى الماء.

ونتخلص طريقة موهر Mohr لتقدير الملح فيما يلى:

١- زن ٥ جرام من العينة الغذائية فى ورق مخروطى سعة ٢٥٠ مللى ثم أضف ١٠٠ مللى ماء مغلى ثم يترك ٥ ١٠ دقائق.

٢- يضاف ٢ مللى من محلول ٥% كرومات بوتاسيوم ثم تعادل محتويات الدورق بواسطة محلول ٠,١ ع نترات فضة حتى ظهور اللون البرتقالى.

٣- تقدر عيارية محلول نترات الفضة كما يلى:

أ - يوزن ٣٠٠ ملجرام كلوريد بوتاسيوم نقى فى دورق مخروطى سعة ٢٥٠ مللى مستخدماً ٤٠ مللى ماء مقطر، ثم يضاف ١ مللى كرومات بوتاسيوم ويعادل محتويات الدورق بواسطة محلول نترات الفضة المراد تقدير تركيزه العيارى ويعتمد حجم نترات الفضة (ح).

ب- يجرى معايرة ٧٥ مللى ماء يحتوى على ١ مللى كرومات البوتاسيوم وذلك بواسطة نترات الفضة ويعين حجم محلول النترات ثم يخصم هذا الحجم من قيمة ح.

ج- احسب عيارية نترات الفضة من المعادلة التالية:

$$\text{عيارية نترات الفضة} = \frac{\text{ملجرام كلوريد البوتاسيوم}}{\text{حجم نترات الفضة} \times ٧٤,٥٥٥}$$

٤- تحسب نسبة ملح كلوريد الصوديوم فى العينة الغذائية كما يلى:

$$\text{نسبة الملح} = \frac{\text{حجم نترات الفضة فى التجربة} \times \text{التركيز العيارى} \times ٥٨,٥ \times ١٠٠}{\text{وزن العينة بالجرام} \times ١٠٠٠}$$

حيث ٥٨,٥ = عبارة عن الوزن المكافئ لكلوريد الصوديوم.

تقدير كلوريد الصوديوم بطريقة Volhard titration

١- يتم ترطيب ٥ جرام عينة غذائية فى بوتقة صينية بحوالى ٢٠

مللى من محلول ٥% كربونات صوديوم ثم يبخر حتى الجفاف ثم

يسخن على Hot plate حتى يقف تصاعد الدخان.

٢- أجر عملية الحرق على درجة ٥٠٠م لمدة ٢٤ ساعة.

٣- أذب الرماد المتبقى فى ١ مللى من محلول ٥ ع حمض نثريك ثم

خفف إلى ٢٥ مللى بالماء المقطر.

٤- عادل محتويات الدورق باستخدام محلول نترات فضة قياسي حتى يترسب كلوريد الفضة ثم رشح واحصل على الراسب.

٥- أضف ٥ مللى من محلول ١٢ عيارى حمض نيتريك. ثم عادل الزيادة من الفضة بواسطة محلول ٠,١ ع من ثيوسيانات البوتاسيوم واحسب الحجم ح.

٦- قدر عيارية محلول ثيوسيانات البوتاسيوم كما يلى:
خذ ٤٠ ٥٠ مللى من محلول نترات الفضة ثم أضف ٢ مللى من دليل $(\text{Fe NH}_4 (\text{SO}_4) 12\text{H}_2\text{O})$ ٥ مللى من محلول ٩ ع حمض نيتريك ثم عادل المحتويات بواسطة محلول ثيوسيانات البوتاسيوم.

٧- احسب تركيز الكلوريد كما يلى:

يحسب حجم نترات الفضة المستهلك وذلك بطرح حجم المعايرة مع الثيوسيانات من حجم نترات الفضة الكلى فى خطوة رقم ٦.

وعلى أساس أن كل ١ مللى محلول نترات فضة ٠,١ ع يكافئ ٣,٥٠٦ ملجرام كلوريد يمكن حساب كمية الكلوريد بالمليجرام فى العينة الغذائية بضرب هذا المعامل فى حجم نترات الفضة المستهلك.

تقدير الفوسفور فى الأغذية

يمكن تقدير الفوسفور فى العينات الغذائية بطريقة لونية تعتمد على قياس كثافة لون مركب فوسفو موليبيدوفانيدات phosphomolybdo vanadate ومن منحنى قياسى يمكن تقدير الفوسفور كميا. وتتلخص الطريقة فيما يلى:

١- ضع ٢ جرام عينة غذائية فى بوتقة ثم أحرق العينة على درجة ٦٠٠ لمدة ٤ ساعات، ثم برد وأضف ٥ مللى من محلول ٦ عيارى حمض أيدروكلوريك وبعض نقط من حمض نيتريك.

٢- سخن حتى تمام ذوبان الرماد المتكون ثم برد وانقل كميا إلى دورق معيارى سعة ١٠٠ مللى ثم خفف بالماء المقطر.

٣- خذ حجم من المحلول السابق يكافئ مستوى الفوسفور حوالى ٠,٥
١,٥ ملجرام فى ورق معيارى بسعة ١٠٠ مللى ثم أضف ٢٠
مللى دليل فانديوم مولبيدات ثم خفف إلى العلامة بالماء المقطر
ويترك ١٠ دقائق حتى يتكون اللون.

٤- يقاس كثافة اللون O.D. على طول موجى ٤٠٠ نانوميتر.

٥- اجر عمل منحنى قياسى للفوسفور كما يلى:

أ اذب ٨,٧٨٧٤ جرام فوسفات بوتاسيوم احدى فى ورق معيارى
سعة لتر وهذا يعبر عن تركيز مقداره ٢ ملجرام فوسفور لكل واحد مللى من
المحلول. يحفظ المحلول فى الثلاجة .

ب- يجرى عمل تركيزات من هذا المحلول الأساسى حيث ينقل أحجام
٥، ٨، ١٠، ١٥ مللى إلىى دوراق معيارية سعة ١٠٠ مللى وهذه الأحجام
يعبر عن تركيزات ٠,٥، ٠,٨، ١، ١,٥ ملجرام فوسفور .

ج يضاف ٢٠ مل مولبيدات الفانديوم بكل تركيز من التركيزات
السابقة ثم يجفف بالماء حتى العلامة مع المزج جيدا.

د اترك الدوراق ١٠ دقائق حتى يتكون اللون ثم يقاس قيم الـ
O.D. على طول موجى ٤٠٠ نانوميتر ثم يرسم المنحنى القياسى الذى يربط
العلاقة بين قيم O.D. وتركيز الفوسفور ويستخدم هذا المنحنى فى حساب
وتقدير كمية الفوسفور فى العينة المجهولة.

تقدير الكالسيوم والسليكون

نظرا لوجود الفوسفاتات فى رماد الثبات. يلزم الحيلة عند تقدير
الكالسيوم والمغنسيوم لمنع رسوب الفوسفات مع العنصرين. إذ ترسب
فوسفات الكالسيوم والمغنسيوم مع أكسالات الكالسيوم عند ترسيب الأخيرة
فى وسط متعادل أو قلوى. لهذا يلزم تحديد ظروف التفاعل التى عندها
ترسب الأكسالات دون رسوب فوسفاتات معادن الأراضى القلوية. ويتحصل
على ذلك بإجراء الترسيب فى وسط مائل للحموضة الضعيفة، حيث ترسب

أكسالات الكالسيوم عند pH ٤ إذ إنه يستحيل ترسيب فوسفات الكالسيوم أو المغنسيوم على درجة pH بين ٤، ٥ فبذلك يضمن رسوب كل أكسالات الكالسيوم. ويلاحظ أن الراسب في هذا التفاعل يتضمن حديد الرماد على صورة فوسفات وهذا لا يتعارض مع تقدير الكالسيوم بالطريقة الحجمية أى بمعادلة الأكسالات بمحلول معلوم القوة من فوق برمنجات البوتاسيوم.

ولضمان رسوب جميع الكالسيوم وتمام انفصال أكسالات الكالسيوم عن المغنسيوم يلزم التحكم فى التفاعل عند الترسيب، فيستعمل دليل أخضر البرومو كريسول للاستدلال على درجة الحموضة، كما أنه ينصح بالتغلب على تأثير الفوسفات عند وجودها بتركيزات متفاوتة فى العينات فى تغيير قدرة المنظومات buffers الموجودة فى المحاليل بتعديل كميات خلاص الصوديوم الموجودة فى المحاليل وبالأسترشاد بلون دليل أحمر الميثايل.

ويلاحظ أنه فى حالة ارتفاع نسبة المغنسيوم فإن جزءا منه يترسب مع أكسالات الكالسيوم وكذا فى حالة الرغبة فى الحصول على نتائج دقيقة يذاب الراسب ويعاد ترسيبه مرة أخرى.

طرق تقدير الكالسيوم

١ - التقدير فى الأنسجة النباتية بالتعادل

يحرق ١٠ ٥٠ جراماً من المادة فى طبق بلاتين مسطح القاع داخل فرن الحرق على درجة حرارة ٥٥٠م حتى يحصل على رماد أبيض أو مبيض اللون. (ويجب تحاشي استعمال أطباق البلاتين فى حرق المواد النباتية ذات النسبة المرتفعة من الحديد، ويحسن استعمال بواتق من الصينى مع إجراء اختبار blank). يرطب الرماد بحوالى ٥ ١٠سم ٣ حامض يد كل ويغلى المخلوط لمدة دقيقتين ويبخر للجفاف، ثم يسخن على حمام مائى ثلاث ساعات لتحويل س ٢ إلى حالة غير قابلة للذوبان. يعاد ترطيب المتبقى بخمسة سنتيمترات حامض يد كل ويغلى لمدة دقيقتين ويضاف حوالى ٥٠سم ٣ ماء ويسخن على حمام مائى بضع دقائق ويرشح خلال ورق ترشيح ويغسل جيداً. يضاف لهذا الرشح ما يترشح من ترسيب وتقدير س ٢

(فى الخطوة ب) مضاف إليه ماء الغسيل ، بخفف المحلول إلى ٢٠٠ سم^٣.
يسمى هذا محلول " أ " .

أ الرمل: ينقل الراسب من على ورقة الترشيح بالماء إلى طبق حرق
ويغلى لمدة خمس دقائق تقريباً مع حوالي ٢٠ سم^٣ من محلول ص ٢ ك أ
ويضاف بضع نقط من محلول ص أ ب ١٠ % ، يترك المحلول ليترسب
الراسب، يرشح خلال بوتقة جونس مثبت ، زيتها ، يغلى الراسب فى طبق
الحرق مع ٢٠ سم^٣ كربونات صوديوم . أحدى ، يترك قليلاً ويرشح كما
سبق. تكرر العملية.

ب س أ الذائب فى القلوى: يؤخذ الراشح القلوى مضافاً إليه ماء
الغسيل ويحمض بحامض يد كل ويخزل للحفاف ويضاف ٥ سم^٣ يد كل
ويخزل ثانية ثم يسخن الراسب على درجة ١١٠ - ١٢٠ م لمدة ساعتين
للتجفيف. يرطب الراسب بحوالى ٥ - ١٠ سم^٣ يد كل ، يغلى لمدة دقيقتين
ويضاف حوالى ٥٠ سم^٣ ماء و يسخن المحلول على حمام مائى مدة ١٠
دقيقة ، يرشح خلال ورق ترشح على الرمك أو خلال بوتقة مثبتة
الوزن ويغسل الراسب بالماء الساخن وحرق ويوزن س أ ، المتخلف. أما
الراشح فيضاف إلى المحلول " أ " .

يؤخذ حجم معلوم من المحلول " أ " ويوضع فى كأس سعة ٢٠٠ سم^٣
ويضاف ماء إذا لزم لجعل الحجم ٥٠ سم^٣. يغلى المحلول ويضاف ١ سم^٣
محلول أكسالات أمونيوم مشبع ونقطة من محلول المتنازل. يعادل المحلول
بالأمونيا مع الفلسيان حتى تتكون حبيبات الراسب الكبيرة الحجم. يبرد
المحلول ويضاف حمض الكبريتيك حتى يصير اللون وردياً ويترك المحلول
لمدة ٤ ساعات على الأقل. يرشح المحلول ويغسل الراسب بالماء البارد حتى
تتمام التخلص من الأكسالات. تثقب ورقة الترشيح ويغلى الراسب إلى كأس
الترسيب بواسطة حمض الكبريتيك ويسخن لدرجة ٩٠ م ويضاف حوالى ٥٠
سم^٣ ماء ساخن، ويعادل المحلول بواسطة برمنجنات بوتاسيوم ٠,٠٥ سم.
أخيراً تضاف ورقة الترشيح للمحلول ويستمر فى التعادل. تحسب نسبة
الكالسيوم على أساس أن (كل ١ سم^٣ يوم أ ، ٠,٥ غ يعادل ١ ملجرام /
كالسيوم) .

٢- التقدير بالوزن

يمكن تقدير الكالسيوم فى الرماد بإذابة هذا الرماد فى حامض يد كل وتحويل السليكا إلى صورة غير قابلة للذوبان بالتبخير للجفاف مرتين مع حامض هيدروكلوريك مركز . ويمكن إذابة الرماد بإضافة ١ سم ٣ حامض يد كل مركز و يليه حامض يد كل مخف أو ماء. يغلى المحلول ويضاف خلال أمونيوم وأكسالات أمونيوم لترسيب الكالسيوم يغسل الراسب بمحلول أكسالات أمونيوم ٢% ويجفف ويحرق. يبرد الرماد ويرطب بحامض نترريك مخفف لتحويله إلى نترات يعاد حرقها حتى يثبت الوزن وتوزن كأكسيد الكالسيوم. ويساعد حامض النترريك على سرعة تحويل الكالسيوم إلى أوكسيد عند الحرق. ويمكن حساب كمية الكالسيوم بضرب كمية أكسيد الكالسيوم فى معامل التحويل ٠,٧١٤٧

$$\left[\frac{\text{الوزن الجزيئى للكالسيوم}}{\text{الوزن الجزيئى لأكسيد الكالسيوم}} \right]$$

تقدير المغنسيوم

يقدر المغنسيوم بترسيبه على صورة فوسفات المغنسيوم والأمونيوم من راسخ الكالسيوم مع استعمال السترات لمنع رسوب آثار الحديد والأمونيوم الموجودة فى المحلول. وهذه طريقة بسيطة غير أنها عرضة لنوعين من الخطأ، أولهما أن راسب فوسفات المغنسيوم والأمونيوم غير ثابت التركيب بسبب زيادة أملاح الأمونيوم فى المحلول ويتغلب على هذا الخطأ بإجراء الترسيب فى محلول ساخن أو بإذابة الراسب جميعه وإعادة ترسيبه مرة أخرى. والخطأ الثانى ينشأ عن رسوب فوسفات المنجنيز والأمونيوم مع راسب المغنسيوم. ويلاحظ أن جزءا من المنجنيز يرسب على صورة أكسالات ويقدر مع الكالسيوم. ولتلافى الخطأ يمكن تقدير كمية المنجنيز فى الراسب المستعمل بطريقة مقارنة الألوان.

فى حالة معرفة نسبة الفوسفور فى الرماد يمكن ترسيبه كميًا من المحلول على صورة فوسفات حديدك، وكذلك يمكن فصل المنجنيز على صورة أكسيد. وبهذا يمكن تقدير الكالسيوم والمنجنيز فى المحلول المتبقى.

ويمكن الحصول على نتائج دقيقة للكالسيوم وخصوصا للمغنسيوم بترسيب كسل الفوسفور على صورة فوسفات حديد عند درجة $pH = 5$ بإضافة الكمية المحسوبة من كلوريد الحديد التي تكفى للاتحاد بالفوسفات، وفي هذه الحالة ترسب الزيادة من الحديد على صورة أيدروكسيد حديد. ويلزم قياس حجم محلول كلوريد الحديد إلى أقرب مليلتر لتعاشي استعمال كمية أكبر من اللازم ولتقليل كمية الراسب المتحصل عليها ولا داعى عند الحساب أن تؤخذ كميتا الحديد والألومنيوم الموجودتان طبيعيا فى رساء النبات فى الحسبان، ويراعى أثناء فصل الفوسفات بهذه الطريقة أنه لا يجوز غليان المحلول أو تسخينه مدة طويلة منعا لصعوبة ترشيح راسب الحديد مستقبلا. ويمكن قبل فصل راسب الحديد بالترشيح أن يفصل راسب المنجنيز أيضا باستعمال ماء البروم وتحديد رقم pH . ويحسن إعادة ذوبان راسب الحديد وإعادة ترسيبه لاستخلاص أكبر كمية ممكنة من الكالسيوم والمغنسيوم المختلطة براسب الحديد. وبعد التخلص من الحديد والألومنيوم والمنجنيز والفوسفور يمكن ترسيب الكالسيوم على صورة أكسالات والمغنسيوم على صورة فوسفات المغنسيوم والألومنيوم أو من الأفضل على صورة hydroxy quinotate.

طريقة التقدير

يؤخذ الراشح المتبقى بعد تقدير الكالسيوم ويضاف إليه ٣٠ سم ٣ حامض نيتريك ويبخر للجفاف للتخلص من أملاح الأمونيوم. يذاب الراسب فى ٥ سم ٣ حامض الكلودريك ويكمل الحجم إلى ١٠٠ سم ٣ بالماء ثم يضاف ٥ سم ٣ من محلول سترات الصوديوم تركيز ١٠%، ١٠ سم ٣ من محلول فوسفات الأمونيوم الثنائية تركيز ١٠% أو ما يكفى لترسيب كل المغنسيوم. يضاف أيدروكسيد الأمونيوم مع استمرار التحريك حتى يصبح المحلول قلويا خفيفا ويتكون الراسب، يضاف ٢٥ سم ٣ أيدروكسيد أمونيوم ويقلب المحلول بشدة حتى تظهر حبيبات الراسب ويترك المحلول فى مكان بارد طول الليل بعدها يرشح ويغسل بمحلول أيدروكسيد أمونيوم بارد (١٠١١) للتخلص من الكلوريد. يحرق الراسب ويوزن على هيئة بير وفوسفات المغنسيوم وتحسب نسبة المغنسيوم.

تقدير الصوديوم والبوتاسيوم

يمكن تقدير البوتاسيوم مباشرة فى محلول رماد النبات بطريقة فوق الكلورات أو بطريقة نيتريت الكوبالت، ولكل من الطريقتين مزايا أهمها انفصال كلوريد البوتاسيوم عن كلوريد الصوديوم. وفى حالة استخدام طريقة فوق الكلورات وجد أن الكبريتات تتعارض مع تقدير البوتاسيوم. ولهذا يلزم فصلها أولاً على صورة كبريتات باريوم. أما الفوسفات فلا تتعارض مع التقدير بشرط استخدام كمية من حامض فوق الكلوريك أكثر من اللازم للترسيب.

ولا تتعارض الكبريتات مع طريقة التقدير الحجمية باستخدام نيتريت الكوبالت.

وقد وجد أن أفضل وأدق الطرق المستخدمة فى تقدير البوتاسيوم فى رماد النبات هى الطريقة الوزنية حيث يستفاد فى طريقة Retter هذه من مزايا كل من الطريقتين السابقتين مع تلافى عيوبهما. يفصل البوتاسيوم كيميا على صورة sodium potassium cobaltinitrite من محلول حمضى خفيف يحتوى على الحديد والألومنيوم والكالسيوم والمغنسيوم والفوسفات والكبريتات، غير أن تركيب الراسب سوف يختلف تبعا لطبيعة المحلول وكمية البوتاسيوم الموجودة والجوهر الكشاف المستعمل وظروف الترسيب وعوامل أخرى كثيرة. وتعتبر الطريقة المذكورة مناسبة فقط فى حالة إمكان التحكم فى جميع هذه الظروف مع أخذ نسبة الصوديوم إلى البوتاسيوم فى الراسب فى الاعتبار. وعموما تعتبر هذه الطريقة من الطرق المفضلة. ويتحصل على نتائج حسنة إذا كانت المحاليل ليست مخففة جدا مع استعمال زيادة من محلول الترسيب. وبالرغم من أن الراسب تركيبه غير ثابت إلا أنه يمكن تقدير البوتاسيوم فيه باستخدام طريقة فوق الكلورات بعد فصل جميع المواد وأهمها الكبريتات التى تتعارض مع التقدير بهذه الطريقة. ووجد أن الكوبالت فى الراسب لا يتعارض مع التقدير فوق الكلورات إذ إن فوق كلورات الكوبالت تذوب بسهولة فى الكحول. والمعروف أن فوق كلورات البوتاسيوم ثابتة التركيب ويمكن الحصول منها على نتائج دقيقة للصوديوم.

وقد وجد أن فصل البوتاسيوم عن الكبريتات بالطريقة المزدوجة المذكورة تحول دون حدوث خطأ ناتج عن احتجاز جزء من البوتاسيوم في راسب كبريتات الباريوم ولا يتعارض وجود أملاح الأمونيوم في المحلول الأصلي مع التقدير لأنها تعطى أثناء العمل. وفي حالة رسوب جزء من الأمونيوم مع البوتاسيوم المنحل مع نترات الكوبالت فإن إذابة الراسب في حامض كلور ودريك وسخينه يخلص عن مساعد حامض نيتروز الذي يتفاعل مع الأمونيا منتجا نيترو جين حرا.

وأفضل محلول لغسل راسب نترات الكوبالت هو الماء المشبع بملح Na K cotalnitrite أو محلول كحولى ٣٥% حيث يغسل ذوبان الراسب في هذين المحلولين. ويغاب على هذه الطريقة أن المحلول المائى المشبع بالملح يستحلل ببطء خلال ساعات قليلة بينما نجد أن الترشيح فى صحة المحلول الكحولى بطيء. ولذا فيمكن استخدام محلول حامض خليك ٥% للغسيل الذى لا يلزم أن يكون جديا فى هذه الحالة. وقد وجد أن الفقد فى الراسب أثناء الغسل بهذا الجوهر لا يسبب خطأ ملموسا بشرط استعمال حجم صغير. ولن يتعارض بقاء زيادة من محلول الترسيب مع طريقة التقدير باستخدام فوق الكلورات.

وفى حالة الترسيب يستحسن استعمال محاليل منفصلة من نترات الكوبالت ونترات الصوديوم حيث تنتج محاليل أملاح ثابتة.

عند إذابة الراسب الناتج بعد التبخير وقبل الترسيب بنترات الكوبالت ونترات الصوديوم بجيب الحذر لتعاشى حدوث تحلل لأملاح الحديد والأمونيوم وذلك بإضافة نقطة أو نقطتين من حامض الكلوريك مع حامض الخليك قبل الماء وذلك لتعاشى بقاء عملية الترشيح. وفى جميع طرق تقدير البوتاسيوم يلزم الحذر من امتصاص أمونيا من جو المعمل بعد طردها من المحلول إذ قد يعطى ذلك نتائج مرتفعة للبوتاسيوم.

طريقة التقدير باستعمال فوق الكلورات

يبلل ١ ١٠ جم من المادة بحامض كبريتيك (١ + ١٠) وتجفف في الفرن وتحرق في فرن الحرق على درجة حرارة منخفضة لحين التخلص من المادة العضوية. يسخن المتبقى على حمام مائي مع ٢ سم ٥ حمض يد كل وحوالي ٥٠ سم ٣ ماء. ينقل محتويات البوتقة إلى كأس ويضاف أيديروكسيد أمونيوم نقطة فنقطة حتى يصبح المحلول حمضياً ضعيفاً. يسخن المحلول لقرب الغليان ويضاف ن يد ٤ أ يد لترسيب كل الحديد والألومنيوم وغيرها. يغلى المحلول لمدة دقيقة واحدة تقريباً في كأس مغطى، وفي حالة توقف تصاعد الأمونيا يعاد إضافة نقط الأمنيوم حتى يمكن للاستدلال على تصاعدها بالشم. يستمر في التقليب ويرشح المحلول فوراً ويغسل بالماء الساخن عدة مرات. يعاد الراسب لكأس الترسيب ويذاب في بضع نقط في حامض الكلوريد ويدفأ المحلول ويعاد ترسيب الحديد والألومنيوم والفسفور باستعمال الأمنيوم كما سبق يرشح المحلول ويغسل الراسب حتى تمام التخلص من الكلوريد. يبخر الراشح وماء الغسيل حتى الجفاف ويسخن على درجة حرارة أقل من ٥٠٠ مئوية حتى التخلص من أملاح الأمنيوم يلى ذلك إذابة الراسب في الماء الساخن وإضافة ٥ سنتيمترات مكعبة من محلول أيديروكسيد الباريوم المشبع والتسخين للغليان وترك المحلول بضع دقائق للترسيب. يختبر لتمام الترسيب بإضافة زيادة من محلول أيديروكسيد الباريوم بقليل من السائل الرائق. وفي حالة تمام الترسيب يرشح المحلول ويغسل الراسب جيداً بالماء. يغلى الراشح ويضاف إليه أيديروكسيد أمونيوم (١ + ٤) ومحلول كربونات أمنيوم ١٠% لإتمام ترسيب الباريوم والكالسيوم وغيرهما ثم يترك المحلول قليلاً على حمام مائي ويرشح وتغسل جيداً بالماء الساخن. يبخر الراشح وماء الغسيل للجفاف ويتخلص من أملاح الأمنيوم بالتسخين على درجة حرارة أقل من ٥٠٠ ويضاف قليل من الماء الساخن وتوضع نقط من محلول أيديروكسيد الأمنيوم المخفف ونقطة أو نقطتان من محلول كربونات الامنيوم وتوضع نقط من محلول أكسالات الأمنيوم المشبع. يترك المحلول بضع دقائق على حمام مائي ثم يترك جانباً بضع ساعات. يرشح المحلول ويبخر للجفاف تماماً على حمام

مائى ويسخن على درجة حرارة أقل من ٥٠٠ حتى يتخلص من كل أملاح الألمنيوم، ويتبقى راسب أبيض أو مبيض الذى يذاب فى أقل كمية ممكنة من الماء، ويرشح ويستقبل الراشح فى طبق حرق موزون ويضاف إليه بضع نقط من حامض يد كل ويبخر للجفاف على حمام مائى، ويسخن الراسب على درجة حرارة أقل من ٥٠٠م ويبرد فى المجفف ويوزن مخلوط بو كل + ص كل. يكرر الحرق حتى ثبات الوزن.

تقدير البوتاسيوم

بعد التخلص من المعادن الثقيلة والحصول على الصوديوم والبوتاسيوم فى صورة كلوريدات (والتخلص من الكبريتات) يضاف ٣ سم ٥ حمض فوق كلودريك ٦٠%، ويبخر المحلول للجفاف ويذاب الراسب فى ماء ساخن ويعاد التبخير للجفاف. يسخن الراسب على درجة ٣٥٠ درجة مئوية ويبرد ويوزن إذا أريد الحصول على وزن مزيج فوق كلورات الصوديوم والبوتاسيوم. يضاف ١٠ سم ٢٠ من مخلوط خلات الايثايل اللامائية وكحول البوتاتيل العادى المحضر بمزج حجوم متساوية. يسخن المحلول بضع دقائق على درجة قريبة من درجة الغليان ويرشح خلال بوتقة جوتس ويغسل مرة أو مرتين ببضعة سنتيمترات من مخلوط الخلات والكحول. يذاب الراسب فى أقل كمية من الماء ويبخر المحلول للجفاف ويعاد الاستخلاص كما سبق. يرشح المحلول ويغسل الراسب عدة مرات باستعمال ١ سم ٣ فى كل مرة من مخلوط الخلات والكحول. يجفف الراسب على درجة ١١٠م عدة دقائق ثم يسخن على درجة ٣٥٠م لمدة ١٥ دقيقة ويبرد ويوزن.

الفوسفور

فى معظم المواد النباتية عدا الحبوب يمكن تقدير الفوسفور فى محلول الرماد الذى استعمل فى تقدير الكالسيوم والمغنسيوم والبوتاسيوم والصوديوم. ويمكن تقديره دائما فى محلول الرماد المحتوى على نسبة عالية من أملاح المغنسيوم. ويلاحظ أنه خلال عمليات حرق الرماد الجاف يتكون جزء من البيروفسفات وهذه يلزم تحويلها إلى أرثوفوسفات قبل الترسيب بموليبدات الأمونيوم لتجنب الخطأ فى تقدير الفوسفور. ولا تتحول البيوفوسفات بمجرد

تحميض الرماد بل يلزم غليان المحلول الحمضى بشدة أو تسخينه على حمام مائى لمدة طويلة .

وأفضل طريقة لتقدير الفوسفور هى التى يتخلص فيها من المواد العضوية باستعمال مخلوط من أحماض النيتريك والفوسفوريك وفوق الكلودريك ثم ترسيب الفوسفور فى الراشح. وفى معظم الطرق يرسب الفوسفور من محلول حمض على صورة موليبيدات الفوسفور.

مشروع تعديل

المواصفات القياسية لطريقة تقدير الزرنيخ فى المنتجات الغذائية

مقدمة

تُلغى هذه المواصفة المواصفات القياسية المصرية رقم ٧٩/١٤٦٠ الخاصة بتقدير الزرنيخ فى المعلبات الغذائية وتحل محلها.

١- المجال

تختص هذه المواصفة القياسية بطريقة تقدير الزرنيخ فى المنتجات الغذائية.

٢- الطريقة

١/٢- الهضم باستخدام طريقة كلدهل.

١/١/٢- الكواشف.

١/١/٢- ماء البرومين (نصف مشبع) : يخفف ٧٥ مل من محلول البروم المشبع ($\text{Br} - \text{H}_2\text{O}$) مع حجم مماثل من الماء.

٢/١/٢- محلول هيبوبروميت الصوديوم: نضع ٥٠ مل ٠,٥ ع هيدروكسيد صوديوم فى ورق معيارى سعة ٢٠٠ مل ويخفف إلى العلامة باستخدام محلول البرومين السابق (نصف المشبع).

٣/١/٢- محلول حمض الكبريتيك موليبدات الأمونيوم: يذاب ٥ جم بالضبط من موليبدات الأمونيوم (المائية) فى كمية صغيرة من الماء ويضاف باحتراس وببطء ٤٢,٨ مل حمض كبريتيك ثم للتخفيف إلى ١٠٠ مل باستخدام الماء.

٤/١/٢- محاليل أكاسيد الزرنيخوز القياسية:

أ المحلول الأساسى Stock solution ١ مجم / مل: يذاب جم من ثالث أكسيد الزرنيخ As_2O_3 فى ٢٥ مل من محلول هيدروكسيد الصوديوم

٢٠% ثم التخفيف إلى حجم لتر. " يراعى الاحتياطات الخاصة بسمية ثالث أكسيد الزرنيخ".

ب- محلول وسطى (متوسط التركيز) ١٠ ميكروجرام / مل: يخفف ١٠ مل من المحلول الأساسى Stock Solution إلى لتر.

ج محلول العمل: (١ ميكروجرام / مل) : يخفف ١٠٠ مل من المحلول الوسطى إلى لتر.

٥/١/١/٢- محلول كبريتات الهيدرازين $H_2SO_4 \cdot N_2H_4$ بتركيز ١,٥% فى الماء.

٦/١/١/٢- محلول يوديد البوتاسيوم ١٥%: يحفظ فى الظلام ولا يستعمل عندما يتحول إلى اللون الأصفر.

٧/١/١/٢- محلول كلوريد القصدير $Sn \cdot Cl_2 \cdot 2H_2O$: يذاب ٤٠ جرام فى كلوريد القصدير الخالى من الزرنيخ فى حمض هيدروكلوريك ثم التخفيف إلى ١٠٠ مل باستخدام حمض هيدروكلوريك.

٨/١/١/٢ محلول حمض هيدروكلوريك مخفف: يخفف ١٤٤ مل حمض هيدروكلوريك إلى ٢٠٠ مل بالماء المقطر.

٩/١/١/٢- محلول خلاص الرصاص المائية ١٠% فى الماء

١٠/١/١/٢- معدن الزنك .

١١/١/١/٢- رمل البحر: لتنظيف رمل البحر قبل الاستخدام وبين الاختبارات يؤخذ فى أنبوبة زجاجية قطرها الداخلى ٣ ملليمترات لها غطاء مطاط فى دورق شطف.

يثبت قطعة من المطاط من أعلى لتصل للقاع بسهولة فى أنبوبة امتصاص الكبريتيد، يضاف بالترتيب مع التقليب والشطف محلول أكواريجا (نيترو هيدروكلوريد أسيد وهو خليط من حمض النيتريك والهيدروكلوريك بنسبة ٣ : ٤ أجزاء) ثم الماء، فحمض النيتريك، ويضاف ماء لإزالة

آثار الحامض يبلل الرمل بمحلول خلاص الرصاص ويزال الزائد عن طريق الشفط.

١٢/١/٢- داي ايثيل دى ثيوكرامات الفضة: يبرد ويحفظ على درجة ٦٠ س أو أقل ٢٠٠ مل من محلول نترات الفضة ٠,١ مولر (٣,٤ جم / ٢٠٠ مل)، ٢٠٠ مل من محلول داي ايثيل داي ثيوكرامات الصوديوم (٤,٥ جم / ٢٠٠ مل).

- يضاف محلول الكربامات إلى محلول نترات الفضة ببطء مع التقليب.

- يرشح خلال قمع بختر، يغسل باستخدام ماء بارد ويجفف تحت ضغط منخفض على درجة حرارة الغرفة.

- يذاب الملح في البيريدين (درجة الكاشف) مع التقليب.

- يبرد ثم يضاف ماء بارد ببطء حتى تترسب تماما.

- يرشح خلال قمع بوختر ويغسل باستخدام الماء لإزالة كل البيريدين.

- تجفف البلورات الصفراء الباهتة تحت ضغط منخفض (درجة انصهار هذه البلورات ١٨٥ ١٨٧ س) للحصول على ٨٥ % من الكمية.

- قد يلزم في بعض الأحيان إعادة عملية البلورة للحصول على نقطة الانصهار المطلوبة.

- تخزين البلورات في زجاجات بنية في الثلاجة.

١٢/١/٢- محلول داي ايثيل دى ثيوكرامات الفضة:

- يذاب ٠,٥ جم من الملح المتحصل عليه من الخطوة السابقة في ورق معيارى سعة ١٠٠ مل في بيريدية عديم اللون.

- يكمل الحجم إلى ١٠٠ مليلتر باستخدام البيريدين، يخلط ويخزن في زجاجة داكنة على درجة حرارة الغرفة.

وهذا الكاشف يظل ثابتاً لشهور عديدة على درجة حرارة الغرفة.

المولدات وأنابيب الامتصاص

- ١- تستخدم زجاجة ذات فوهة واسعة سعة حوالى ٦٠ مل كمولد.
- ٢- تتفقد من سداداتها أنبوبة زجاجية قطرها الداخلى ١ سم وطولها من ٦ ٧ سم وطريقة تركيبها كما هو مبين بالشكل.^١
- ٣- يوضع قليل من الصوف الزجاجى فى الجزء السفلى من الأنبوبة ثم يضاف الرمل (٣,٥ ٤) مع ملاحظة أن تكون كميات الرمل متساوية فى الأنابيب المختلفة، ويرطب الرمل باستخدام محلول ١٠% من خلات الرصاص.
- ٤- ينظف الرمل عند الضرورة باستخدام محلول حمض نيتريك متبوعا بالماء ثم الشف الخفيف (لا يتم إزالة الرمل من الأنبوبة) ثم يضاف محلول خلاات الرصاص (إذا حدث جفاف للرمل يجب أن يتم إعادة ترطيبه وتنظيفه كما سبق).
- ٥- يتم تركيب الأنبوبة بالجهاز بواسطة سداده مصممة بحيث تدخل بسهولة فى أنبوبة التوصيل ثم بعد ذلك فى رقبة دورق معيارى سعة ٢٥ مل.
- ٦- تثبت الأنبوبة فوق الجهاز بواسطة غطاء مصنفر من البيركس والمثبت عليه أنبوبة المصيدة، ويتم تنظيف الجزء العلوى من الجهاز بالماء ثم بـحمض النيتريك والنقع لمدة ١/٢ ساعة حتى لا يتغير لون حمض النيتريك، ثم تزال جميع آثار الحامض باستخدام الماء ثم يشطف بالاسيتون وتجفف بواسطة تيار من الهواء باستخدام الشفط وتكرر تنظيف المصايد بين كل تقدير وآخر.

تجهيز العينة

يتم الهضم بصفة عامة بواسطة الهضم الرطب بالأكسدة بـحمض النيتريك فى وجود حمض الكبريتيك وذلك حتى يختفى اللون البنى أو الأسود بالعينية، ثم يتم التبريد ويضاف ١/٢ مل من محلول ٧٠% من حامض البيركلوريك (HClO_4) ويسخن حتى يصبح محلول الهضم رائقا (عديم اللون).

يبرد ثم يضاف مرتان ١/٢ مل من حمض البيركلوريك والتسخين في كل مرة يتم إضافة حمض البيركلوريك حتى يصبح محلول الهضم رائقا. ثم يضاف في المرحلة النهائية للهضم ماء مع محلول مشبع من أكسالات الأمونيوم مع مراعاة عمل باتك مع العينات وملاحظة ألا يعطى البلاتك أكثر من ١ ميكروجرام زرنين.

١ الفاكهة الطازجة (التفاح الكمثرى وما يشابهها)

توزن عينة ممثلة من (١/٢ ٢ كجم) ويتم أخذ القشور والأعناق والأجزاء التي يتوقع تلوثها بمركبات الزرنين.

- تؤخذ وتوضع في دورق كداهل سعة ١٠٠ أو أكثر لإجراء الهضم للطلب.
- بضاف (٢٥ ٥٠) مل حمض نيتريك ثم يضاف باحتراس ٤٠ مل من حمض الكبريتيك (٢٠ مل في حالة استخدام جهاز جوتريت).
- تسخن العينة بحرص وترج دائريا حتى لا تتكون كتل من العينة.
- عندما تتحول العينة إلى اللون البني أو الأسود يستمر في إضافة حمض النيتريك حتى هضم جميع المادة العضوية وظهور أبخرة ثالث أكسيد الكبريت (SO_3).
- تترك العينة حتى تبرد ثم يضاف ٢٥ مل ماء، ٢٥ مل محلول مشبع من أكسالات الأمونيوم لتساعد على خروج أبخرة النيتروجين المتبقية من المحلول.
- يسخن لطرد أبخرة النيتروجين وظهور الأبخرة البيضاء مرة أخرى من عنق الدورق (SO_3).
- تبرد العينة ثم تخفف بالماء إلى حجم (٥٠٠ مل أو ١٠٠٠ مل) في دورق معياري.

ب- الفاكهة المجففة ومنتجاتها

- تجهز العينة بواسطة الطحن ٤ أو ٥ مرات أو التقطيع لأجزاء ثم ينقل من ٣٥ ٧٠ جم فى ورق هضم كلاله سعة ٨٠٠ مل.
- يضاف ١٠ ٢٥ مل ماء، ثم (٢٥ ٥٠) مل من حمض النيتريك، ٢٠ مل حمض كبريتيك ويستمر فى الهضم كما سبق فى الفاكهة الطازجة.
- يخفف محلول الهضم إلى ٢٥٠ مل.

ج الفاكهة صغيرة الحجم والخضر المشابهة

- يوزن (٧٠ ١٤٠ جم) عينة وتهضم كما سبق فى (أ)، (ب).
- د بالنسبة للمواد والعينات الأخرى غير المذكورة فى (أ)، (ب)، (ج)
- يوزن من ٥ ٥٠ جم طبقا لنسبة الرطوبة بالعينة وكمية الزرنيخ الملوثة المتوقعة بالعينة.

هـ وفى حالة المنتجات الأخرى مثل الجمبرى والتبغ والزيوت والمنتجات الأخرى تتطلب معاملات خاصة لإتمام أكسدة المواد العضوية لتقدير الزرنيخ بها وتحتاج هذه إلى طرق خاصة.

استخلاص الزرنيخ

قبل عملية التقدير يستخلص الزرنيخ فى حالة وجود مود متداخلة فى التقدير (على سبيل المثال فى حالة وجود البيريدين من التبغ أو فى حالة وجود كميات عالية من الأملاح أو وجود حمض كبريتيك من الهضم) يفصل الزرنيخ ويقدر ككالث كلوريد الزرنيخ ويمكن هضم الجيلاتين مع حمض الكبريتيك ويتم فصل الزرنيخ طبقا للطريقة السابقة.

تقدير الزرنيخ فى الأغذية

أولاً: باستخدام أزرق الموليبدينيوم

- بسفل ٢٠ مليلتر ١ من كل من محاليل الهضم اللينة و البلاك إلى دورق الجهاز (المولد).
- يضاف مع التفليب الدائرى بعد كل إضافة ١٠ مليلترات ماء سفطر ، ٥ مليلترات حمض هيدروكلوريك مخفف، ٥ مليلترات محلول يوديد بوتاسيوم ، ٤ نغط محلول كلوريد القصديروز .
- يترك المحلول لمدة ١٥ ثقل عن ١٥ دقيقة.
- يوضع فى أنبوبة امتصاص الكبريتيد ٤ جرامات من الرمل فوق طبقة رقيقة من الصوف الزجاجى ثم نغلى الأنبوبة بالصوف الزجاجى.
- يوضع فى المصيدة فوق طبقة رقيقة من الصوف الزجاجى كرات زجاجية قطر ٣ مم حتى يتم امتلاء ١/٤ المصيدة ثم يضاف ٣ مليلترات من محلول هيبوبروميت الصوديوم (٢/١/١/٢).
- يوصل الجهاز فيما عدا المولد.
- يضاف ٤ جرامات من الزنك (١٠/١/١/٢) إلى زجاجة المولد ثم يستكمل توصيل الجهاز بسرعة ويترك لمدة ٣٠ دقيقة حتى يتم التفاعل.
- ترفع المصيدة وتنقل المحتويات إلى دورق معيارى سعة ٢٥ مليلترات. وتعمل المصيدة ٦ مرات بالماء، باستخدام ٢ مليلتر ماء فى كل مرة وتنقل المحتويات إلى الدورق المعيارى.
- يضاف مع الرج الدائرى ٠,٥ مليلتر من محلول حمض الكبريتيك وموليبيدات الأمونيوم (٣/١/١/٢) ١ مليلتر من محلول كبريتات الهيدرازين NH_2 ، H_2SO_4 (٥/١/١/٢). ويكمل الحجم إلى ٢٥ مليلترات، برج ويترك لمدة ٧٥ دقيقة ويخلط جيداً.
- يفرد الامتصاص باستخدام جهاز اسبكتروفوتومتر ، جهاز قياس اللون على طول موجى ٨٤٥ نانومتر ١ معادل البلاك أو يسخن

الدورق المحتوى على ٢٥ مليلتراً على درجة حرارة ٥٠م س لمدة ١٠ دقائق ثم يبرد الدورق بالماء إلى درجة حرارة الغرفة قبل قراءة الامتصاص.

- يستم حساب كمية ثالث أكسيد الزرنيخ (أو الزرنيخ) من المنحنى القياسى.

تجهيز المنحنى القياسى

- ينقل إلى دوارق معيارية سعة ٢٥ مليلتراً (صفر، ١، ٢، ٣، ٦ مليلتر) من المحلول القياسى الوسطى المحتوى على ١٠ ميكروجرامات ثالث أكسيد الزرنيخ / مليلتر.

- يضاف ٣ مليلترات من محلول هيبوبروميت للصوديوم (٢/١/١/٢) والماء حتى يصل الحجم إلى ١٥ مليلتراً.

- يضاف مع الرج الدائرى ٠,٥ مليلتر من محلول حمض الكبريتيك وموليبيدات الأمونيوم (٣/١/١/٢)، ١ مليلتر من محلول كبريتات الهيدرازين (٥/١/١/٢).

- يكمل الحجم إلى ٢٥ مليلتراً. يرج ويترك لمدة ٧٥ دقيقة أو يسخن على درجة ٥٠ س لمدة ١٠ دقائق ثم يخلط جيداً ويقدر الامتصاص على طول موجى ٨٤٥ نانوميتر.

- يرسم المنحنى القياسى من العلاقة بين الامتصاص والتركيز بالميكروجرام لثالث أكسيد الزرنيخ (أو الزرنيخ).

ثانياً: تقدير الزرنيخ باستخدام طريقة داي ايثيل داي ثيوكربامات الفضة

- تنقل أحجام متساوية (عادة ٢ ٥ مليلترات) من كل من محاليل الهضم للعينة والبلانك إلى زجاجة المولد.

- يضاف الماء ليصل الحجم إلى ٣٥ مل ثم يضاف الكواشف الآتية مع التقليل الدائرى: ٥ مل من محلول حمض الهيدروكلوريك، ٢ مل من محلول يوديد البوتاسيوم، ٨ نقط من محلول كلوريد

القصديروز ويترك الجهاز ١٥ دقيقة أو أكثر لتوليد وتصاعد غاز
الآرزين (AsH_3) كما فى طريقة أزرق الموليبدنيوم فيما عدا
يضاف ٤ مل من محلول داي ايثيل داي ثيو كربامات الفضة (٢/٢)
(١٣/١/١) إلى المصيدة.

.. وبعد مرور فترة توليد الغاز ينقل المحلول بعد فك المصيدة إلى
خلية جهاز الاسبكتروفوتوميتر ويقاس الامتصاص على طول
موجى ٥٢٢ نانوميترًا ويقدر الزرنيخ بالعينة من المنحنى القياسى.

ب- تجهيز المنحنى القياسى

- ينقل صفر ، ١ ، ٣ ، ٦ ، ١٠ ، ١٥ مل من المحلول القياسى الذى
يحتوى على ١ ميكروجرام ثالث أكسيد الزرنيخ / مل (٢/١/١/٤)
(جسـ) إلى زجاجة جهاز توليد الغاز ثم يضاف ماء ليصل الحجم
إلى ٣٥ مل، وتكمل التجربة كما فى حالة تقدير الزرنيخ فى
العينة، ثم يقاس اللون المتكون على طول موجى ٥٢٢ نانوميترًا
ويعمل رسم بيانى يوضح العلاقة بين الامتصاص وتركيز الزرنيخ
أو ثالث أكسيد الزرنيخ للحصول على المنحنى القياسى.

ثالثا: تقدير الزرنيخ باستخدام طريقة جوتزيت

فى حالة عدم توافر بعض الكيماويات (مثل البرومين هيبوبروميد
الصوديوم داي ايثيل داي ثيو كربامات الفضة) يستخدم طريقة جوتزيت
كما يلى:

الكواشف

- ١- حمض كبريتيك مركز .
- ٢- حمض نيتريك مركز .
- ٣- أكسالات نشادر .
- ٤- محلول هيدروكسيد الصوديوم ٢٥% .
- ٥- حمض هيدروكلوريك مركز .
- ٦- محلول يوديد بوتاسيوم ١٥% فى زجاجة بنية.

- ٧- كلوريد القصديروز ٤٠% فى حمض الهيدروكلوريك.
- ٨- خلات رصاص ١٠%.
- ٩- زنك معدنى.
- ١٠- كلوريد اوبروميد الزئبقيك.
- ١١- رمل البحر.

تجهيز العينة

- تؤخذ العينة (حسب نوعها كما سبق) ثم تجهيز العينة بواسطة الهضم الرطب باستخدام حامض الكبريتيك وحمض النيتريك الى تمام الهضم، وتساعد أبخرة غاز ثالث أكسيد الكبريت البيضاء لسهولة انتهاء الهضم. ثم يضاف بعض الماء وأكسالات النشادر مع التسخين لطرد أبخرة حمض النيتريك من العينة المهضومة.

الطريقة

- يؤخذ مقدار معلوم " ٣٠ مل " من العينة المهضومة وتوضع فى دورق جهاز جوتزيت ثم يعادل الحمض الموجود بالعينة (الكبريتيك) بمحلول ٢٥% هيدروكسيد الصوديوم.
- يضاف ٥ مل من حمض الهيدروكلوريك المركز ثم يضاف ٥ مل من محلول يوديد البوتاسيوم (أو ١ جم).
- يضاف بضع نقط (٤ نقط) من محلول كلوريد القصديروز ٤٠%.
- يضاف ٥ جم من معدن الزنك حيث يتولد غاز الأرزين مباشرة وكذلك تغطى الزجاجاة بسرعة بأنبوبة الجهاز التى تحتوى بداخلها على قطعة مبللة بمحلول خلات الرصاص وسبق تجفيفها وذلك لامتصاص غاز كبريتيد الهيدروجين (H_2S) إذا تصاعد وتنتهى الأنبوبة بسدادة بفتحتها ورقة كلوريد أو بروميد الزئبقيك ومثبتة بين غطائين حيث يتكون لون أصفر من غاز الأرزين مع الورقة.

- يتسرك الجهاز لمدة حوالى ١/٢ ساعة على الأقل ثم تقارن البقع المتكونة على الورقة مع البقع المتكونة من المحاليل القياسية (السابقة التجهيز) وبذلك يمكن معرفة كمية الزرنيخ أو ثالث أكسيد الزرنيخ فى العينة.

• تقدير الزرنيخ فى اللحوم و الدواجن باستخدام طريقة أزرق الموليبدنيوم.

الأساس

يتم ترميد العينة فى وجود نترات الماغنسيوم على درجة حرارة ٦٠٠ س، يذاب الرماد بإضافة حمض هيدروكلوريك مخفف ويضاف الزنك لتوليد غاز الأرزين AsH_3 الذى يستقبل بواسطة محلول اليود فى خلية.

- يتكون مركب معقد أزرق اللون ويتم قياس اللون المتكون على طول موجى ٨٤٠ نانومتر فى نفس الخلية (المصدر الرئيسى للخطأ هو التلوث بالزرنيخ).

الكواشف

يراعى أن تكون جميع الأدوات خالية من اثار الصابون والمنظفات حيث إنها مصدر للتلوث بالزرنيخ وفى حالة استخدام المنظفات أو الصابون يتم الغسيل بواسطة محلول الواريجيا قبل الاستخدام، ويتم غسل جميع الوصلات المستخدمة باستخدام الماء المغطر من الداخل والخارج مع الشطف ثلاث مرات على الأقل.

- تشطف الأقماع مباشرة بواسطة الملء للنهاية مع وضع القمع على غطاء مطاط ذي فتحة واحدة مركب على دورق تقريغ الدورق يسحب الماء خلال التقريغ.

- مذيب الأنسجة: كلور فورم (أو بنزين) اسيتون كحول مطلق بنسبة ١ : ١ : ٢ على الترتيب.

- حمض هيدروكلوريك مخفف (تخلص ١٧٥ مل حمض هيدروكلوريك + ٢٨٠ مل ماء).
- محلول يوديد البوتاسيوم ١٥%.
- محلول كلوريد القصديروز ٤٠% فى حمض هيدروكلوريك مخفف يخزن فى وجود قصدير معدنى.
- زنك معدنى على صورة حبيبات حوالى ٠,٥ جم للحبة.
- محلول خلاص الرصاص: يجهز محلول مائى مشبع من خلاص الرصاص المائية فى زجاجة دليل تنقيط. يحضر حديثا فى حالة وجود عكارة بالمحلول.
- محاليل اليود:
- أ محلول اليود ٠,٢ ع:
- يذاب ٨ جم يوديد بوتاسيوم، ٢,٥٤ جم يود فى كمية قليلة من الماء ثم يخفف إلى لتر بالماء يخزن فى زجاجة داكنة اللون.
- ب- محلول يود ٠,٠٠١ ع:
- يخفف ٥ مل من محلول اليود ٠,٠٢ ع إلى ١٠٠ مل بالماء ويجهز طازجا يوميا.
- محلول موليبدات الأمونيوم: يذاب ٧ جم من موليبدات الأمونيوم فى خليط دافئ من ٧٠ مل حمض كبريتيك، ٣٠٠ مل ماء يبرد ثم يخفف إلى ٥٠٠ مل بالماء.
- محلول كبريتات الهيدرازين: يذاب ٠,٣ جم من كبريتات الهيدرازين فى الماء ويخفف إلى ٢٠٠ مل.
- محاليل أكاسيد الزرنيخوز القياسية:

أ المحلول الأساسى Stock Solution ١ مجم زرنبيخ / مل

يذاب ٠,١٣٢ جم ثالث أكسيد الزرنبيخ فى ٥٠ مل من الماء المحتوى على ٠,٧ مل من هيدروكسيد الصوديوم ٥٠%. يعادل باستخدام محلول حمض الكبريتيك ٥٠% ثم يكمل الحجم إلى ١٠٠ مل.

محاليل العمل:

يخفف ١ مل من المحلول الأساسى فى دوارق معيارية أحجام ١٠٠ مل ٢٠٠ مل، ٥٠٠ مل باستخدام الماء لتعطي محاليل تركيز ١٠، ٥، ٢ ميكروجرام زرنبيخ / مليلتر على التوالى.

... المحاليل القياسية لحمض الأرسانيك $(C_6H_8AsNO)_3$

- المحلول الأساسى ١ ملجم / مل: يذاب ٠,٢٨٩٧ جم من حمض الأرسانيك والتخفيف بالماء المقطر إلى ١٠٠ مل. (يراعى درجة النقاوة المذكورة على بطاقة العبوة).

- محاليل العمل: تحضر محاليل مخففة كما سبق فى تحضير محاليل ثالث أكسيد الزرنبيخ.

الأجهزة المطلوبة

١- حامل لخلايا جهاز الأسبكتروفوتوميتر: حامل معدنى قادر على حمل ٨ خلايا حجم ١٩ × ١٠٥ مم داخل كاس سعة ٦٠٠ مل.

٢- جهاز تقطير الزرنبيخ: يتكون من دورق سعة ١٢٥ مل وقمع بمصيدة وأنبوبة منحنية متصلة بها.

٣- قطن ماص.

تجهيز العينة

" نتأكد من خلو الكاشف المعملية من الزرنبيخ "

- يتم إجراء تجربة ضابط أو أكثر باستخدام الكاشف وعينات قياسية مع العينات المطلوبة تحليلها.

- فى حالة العينات الكبيرة (١٠٠ جم أو أكثر) تقوم جيدا مرتين أو أكثر فيما عدا الكبد يكتفى بالفرم البسيط مرة واحدة.
- توزن كمية مناسبة من العينة فى بوتقة سعة ٥٠ مل مع إضافة ٤ جم من مادة نترات الماغنسيوم المائية $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ لكل ١٠ جم من العينة.
- يتم التقليب باستخدام ملعقة من الصلب الذى لا يصدأ أو مروود زجاجى حتى تذوب تماما نترات الماغنسيوم.
- يفرد المخلوط فى طبقات زوجية على جوانب البوتقة.
- أما بالنسبة للعينات الصغيرة (أقل من ١٠٠ جم) توزن كمية معلومة فى مجنس أو خلاط ويضاف ٤ جم نترات ماغنسيوم مائية / ١٠ جم من العينة، وكمية كافية من مذيب الأنسجة (للمساعدة فى عملية الخلط).
- يوزن ويخلط لمدة دقيقة.

تحذير

- يراعى استخدام خلاط مقاوم للانفجار فى استخدام خليط بنزين واسيتون وكحول ومزود بصمام أمان.
- يوزن جزء من الخليط يحتوى على كمية مناسبة من العينة المذابة فى بوتقة ٥٠ مل ثم يبخر المذيب الزائد باحتراس ويبخر الماء على حمام بخار أو فى فرن على درجة حرارة ٩٥م.

التقدير

- توضع البوتقة فى فرن حرق بارد وترفع الحرارة تدريجيا إلى ٦٠٠س لحرق والتخلص من كل المادة العضوية بالعينة وتبرد البوتقة.

- يرطب الرماد بقليل من الماء، ٣ مل من حامض النيتريك (١ : ٤) وتوضع بالفرن على درجة ١٠٠س أولاً لتبخير الحامض والماء وترتفع الحرارة تدريجياً إلى ٦٠٠س وتثبت لمدة ساعة.
- وفي حالة عدم الحصول على الرماد بلون أبيض تكرر خطوة إضافة حمض النيتريك والتبخير. و الحرق بالفرن.
- تنقل البوتقة لتبرد ويرطب الرماد بقليل من الماء ويذاب في ١٠ مل حمض هيدروكلوريك مخفف تنقل بواسطة محقن زجاجي بدون إبرة.
- تنقل كمياً إلى دورق جهاز التقطير سعة ١٢٥ مل باستخدام دفعتين من حمض هيدروكلوريك مخفف كل دفعة ١٠ مل. مع غسل جوانب الدورق بدفعة رابعة من حمض هيدروكلوريك مخفف (١٠ مل). (يراعى استخدام حجم ثابت من المحاليل في دورق الجهاز حيث إن الفراغ القمى فوق السائل يؤثر على كفاءة تقطير الهيدروجين وغاز الأرزين)
- يبرد الدورق إلى حرارة الغرفة ويضاف ٢ مل من محلول ١٥% يوديد البوتاسيوم مع التقليب الدائري.
- يضاف ١ مل كلوريد القصديروز ٤٠% ويترك لمدة (١٥-٣٠ دقيقة) وينقل ٧ مل ٠,٠٠١ ع من محلول اليود في خلية مع وضع قطعة قطن صغيرة مبللة بخلات الرصاص في قمة القمع.
- تسبل الوصلات الزجاجية بالماء (لسهولة فكها) يوصل الدورق بالمكثف المائي وتلحق به أنبوبة مثبت بها قمع.
- يملأ كاس سعة ٦٠٠ مل بالتلج المجروش ويكمل بخليط من التلج والماء حتى ٢/٣ ارتفاعه.
- ترطب الوصلات بالماء ثم يضاف ١٢,٥ جم زنك إلى الدورق ويوصل القمع بالدورق وتوضع أنبوبة التوصيل بالخلية بسرعة كلما أمكن. ويترك التقطير بدون حرارة لمدة ساعة ثم تزال

الأنسوبة من الخلية بحرص وببطء ويضاف ٠,٥ ملليلتر من موليبدات الأمونيوم وتخلط جيدا ثم يضاف ٠,٣ مل من محلول كبريتات الهيدرازين ($N_2 H_4$). ($H_2 SO_4$) وتمزج وتخلط بحرص.

- توضع الخلية والماسك الخاص بها فى حمام مائى معتدل الغليان أو على حمام بخار متوسط الغليان (غير قوى) لمدة ١٠ دقائق ثم ترفع من الحمام وتجفف باستخدام نسيج ناعم وتوضع فى مكان بارد مظلم لمدة ساعة للتأكد أن العينات وصلت لنفس الحرارة وتكوين اللون.
- يتم قراءة العينات على جهاز الاسبكتروفوتوميتر السابق معيارته أو جهاز لوني على طول موجى ٨٤٠ نانوميترأ مع استخدام الماء الخالى من ثانى أكسيد الكربون لضبط صفر الجهاز يتم إجراء التصحيح المناسب على ضوء نتائج البلائك.

تجهيز المنحنى القياسى

- تحضر العينات القياسية من ١٠ جم من الكبد الخالى من الزرنيخ + ٤ جم من نترات الماغنسيوم المائية وكميات مناسبة من محلول العمل لحمض الارسانيليك ليعطى كميات محددة من الزرنيخ ٢ ، ٤ ، ٦ ، ٨ ، ١٠ ميكروجرامات من الزرنيخ.
- يكرر كل تحليل ٣ مرات أو أكثر ويؤخذ متوسط كل تركيز ومنه يرسم المنحنى القياسى.

رابعاً: تقدير الزرنيخ فى الأغذية باستخدام جهاز امتصاص الطيف الذرى (طريقة الهيدرين)

اساس الطريقة

تتفاعل مركبات الزرنيخ فى وسط حمضى مع بوروهيدريد الصوديوم مكونة غاز هيدريد زرنيخ الذى يتم حمله بواسطة غاز النيتروجين إلى موقد جهاز الامتصاص الذى يمتص الطيف الذرى الزرنيخ عند موجة طولها ١٩٣,٧ نانوميترأ.

الأجهزة والأدوات

- جهاز امتصاص الطيف الذري: مزود بموقد يعمل بغازات الهيدروجين والنيتروجين والهواء مع إمكانية التحكم في اتجاه وضغط الغازات ويتم ضبط طول موجة الامتصاص ١٩٣,٧ نانوميتر (حديثاً يزود جهاز الامتصاص الذري بوحدة تركيب عليه تسمى Mercury hydride system تشمل أنبوبة كوارتز ، ووحدة التفاعل والغازات اللازمة لتشغيلها).

- محقن سعة ١٠ مل مزود بإبرة مناسبة.
- وحدة التفاعل: وتتكون من ورق زجاجي مزود بأنابيب بلاستيك الفتليل والوصلات اللازمة لنقل غاز الهيدرين إلى موقد جهاز الحليف الذري.
- دوارق عيارية سعة ١٠٠ ، ١٠٠٠ مل.
- كأس زجاجي.
- ماصة مدرجة ١ ، ١٠ مل.

المحاليل والكواشف

- ١- فوق أكسيد الهيدروجين يد ٢١ ٣٠%.
- ٢- حمض كبريتيك مركز .
- ٣- حمض نيتريك مركز .
- ٤- هيدروكسيد صوديوم ١٠%.
- ٥ - غاز نيتروجين نقي (أسطوانة غاز بمنظم للضغط).
- ٦ - غاز هيدروجين نقي (أسطوانة غاز بمنظم للضغط).
- ٧- محلول يوديد الصوديوم. يذاب ١٠ جم يوديد صوديوم في ١٠٠ مل ماء مقطر .
- ٨- محلول يور هيدريد الصوديوم. يذاب ٤ جم يور هيدريد الصوديوم في ١٠٠ مل محلول هيدروكسيد الصوديوم ١٠%.

تقدير الزرنيخ باستخدام جهاز امتصاص الطيف الذري (طريقة أخرى)

١- تجهيز العينات

- الهضم الرطب (وهذه الطريقة تفضل لجميع المعادن الثقيلة) :
يوزن (٢ ٥) جرامات من العينة فى أنبوبة كداهل ويضاف حمض النيتريك النقى ١٠ مل + ١٠ مل من حمض كبريتيك نقى. ويسخن ببطء حتى يتم الهضم ويصير لون المحلول رائقاً وينقل إلى حجم معين للقياس ٥٠ مل.

٢- الهضم بواسطة الميكروويف

الجهاز به عدد ٦ كبسولات لوزن العينات ولكل مادة غذائية برنامج خاص للهضم سواء كانت سائلة أم صلبة.

- يسوزن (١/٢ ١ جرام) من العينة ويضاف (٢ ٥) مل حمض نيتريك مركز نقى، ٢ مل هيدروجين بيروكسيد (H_2O_2) ثم تغلق الكباسيل وتوضع فى الميكروويف بعد ضبط البرنامج الخاص بالعينة وبعد ٢٠ دقيقة يتم هضم العينة ثم يكمل إلى ٢٥ مل أو ٥٠ مل ويقرأ على جهاز الامتصاص الذرى.

تحضير العينة

- ١- صوديوم يوروهيدرين: يذاب ٢ جم من $NaBH_4$ + ٣ جرام صوديوم هيدروكسيد فى ماء مقطر إلى ٥٠٠ مل.
- ٢- كلوريد القصديروز: يذاب ٥٠ جرام من كلوريد القصديروز + ١٠٠ مل حمض هيدروكلوريك نقى ويسخن حتى الذوبان ويترك ليبرد ويكمل إلى ٥٠٠ مل ماء.
- ٣- حمض هيدروكلوريك مركز: يحضر حمض الهيدروكلوريك ٣ مولر فى ٥٠٠ مل ماء.
- ٤- يوديد البوتاسيوم: يذاب ١٠ جرامات من يوديد البوتاسيوم فى الماء المقطر ١٠٠ مل.

ملحوظة: يضاف يوديد بوتاسيوم على بلانك وعلى المحاليل القياسية وعلى العينات بنسبة ثابتة (٢ مل).

٥- يحضر محاليل قياسية من الزرنيخ عالية التركيز (١ مل = ١٠ ميكروجرام / لتر) ثم يحضر محاليل مخففة ٥، ١٠، ٢٠ .

طريقة التقدير

١١- باستخدام نظام الهيدريد:

يتم ضبط الجهاز على عنصر الزرنيخ وذلك بفتح غاز الأرجون الاستثنائي الهواء طبقاً للتعليمات الخاصة بالجهاز.

- يضبط الطول الموجي ١٩٣,٧ نانوميترًا وتوصل الثلاث أنابيب الرفيعة بالجهاز واحدة للزجاجة الخاصة ببوروهيد الصوديوم والثانية لزجاجة حمض الهيدروكلوريك والثالثة للماء المقطر أو البلانك أو العينة.

- بتشغيل جميع المفاتيح يبدأ مرور الغاز ويعمل على بدء التفاعل مع يوروهيدريد الصوديوم وحمض الهيدروكلوريك وخروج غاز الهيدروجين في وحدة التفاعل، ويتكون هيدريد الزرنيخ الذي يحمل بواسطة غاز الأرجون إلى جهاز الامتصاص الذري في أنبوبة الكوارتز، ويقرأ أولاً حساسية الجهاز بأقل محلول قياس ثم أكبر تركيز محلول قياس ثم يقرأ البلانك ثم محاليل قياسية مخففة ٥، ١٠، ١٥ ثم قراءة العينات ويحسب تركيز العينات.

نسبة التخفيف × القراءة المأخوذة من الجهاز

التركيز = $\frac{\text{نسبة التخفيف} \times \text{القراءة المأخوذة من الجهاز}}{\text{وزن العينة}}$

٢- باستخدام نظام الجرافيت

- يتم هضم العينة كما سبق ذكره وتكتمل العينة إلى حجم معين للقياس.

- فى هذا البرنامج (الجرافيت) جزء خاص يسمى Auto Samples به قرص دائرى به ٤٢ فتحة لوضع أنابيب صغيرة للعينات، كذلك مكان خاص لوضع المحلول القياسى بتركيز ٥٠ ميكروجرام / لتر، وكذلك مكان لوضع محلول لتحسين حساسية الجهاز ومنظم، وهنا يستخدم النيكل بتركيز عال.
- ثم يضبط الجهاز على البرنامج الخاص بالزرنىخ حسب تعليمات الجهاز بطول موجى ١٩٣,٧ نانوميتر ثم تقرأ الماء المقطر أولاً ثم بلانك ثم المحاليل القياسية التى يقوم الجهاز بتحضيرها حسب الطلب ١٠، ٢٠، ٣٠ جزءاً بالمليون بحيث لا تزيد على ٥٠ ميكروجرامات / لتر وفى كل مرة لا بد من التأكد أن العلاقة خطية بين التركيز والامتصاص. ثم يحسب تركيز العينة من المعادلة السابقة.

نسبة التخفيف × القراءة المأخوذة من الجهاز

وزن العينة

التركيز =

الصبغات Pigments والمواد الملونة Colournants

يعتبر اللون من أهم العوامل المميزة والمحددة لجودة الأغذية ومنتجاتها، فهو يعطى الإحساس الأولى والمبدئى لجودة ومدى قبول المادة الغذائية، حيث أنه يؤثر على مظهرها العام، ولذا فمن المهم لدى المحلل الكيميائى فى مجال التصنيع الغذائى أن يقوم بتحليل المواد الملونة سواء الطبيعية أو الصناعية فى المادة الغذائية ومدى تأثير المعاملات التكنولوجية عليها.

وتوجد خمسة أقسام رئيسية من المواد الملونة الطبيعية فى الأغذية، حيث يوجد أربع صبغات منها فى المملكة النباتية سواء المواد الملونة القابلة للذوبان فى الدهون Lipid Soluble pigments مثل الكلورفيللات (Chlorophylls) والكاروتينويدات Crotenoids أو المواد الملونة القابلة للذوبان فى الماء Water Soluble pigments مثل الانثوسيانين Anthocyanins والبيتالينز Betalains، أما الأنسجة الحيوانية فهى تحتوى على صبغة اللحم والتى ترجع إلى مركبات الهيم مع البروتين heme protein مثل الميوجلوبين Myoglobin، كما أنه فى بعض أنسجة الأسماك مثل السالمون Salmon وسماك Trout والقشريات Crustaceans فإنه تزداد نسبة الصبغات الحمراء البرتقالية Orange red pigment نظرا لوجود صبغات الكاروتينويدات والتى تصل إلى أنسجة الأسماك نتيجة التغذية النباتية.

وتجدر الإشارة إلى أن الصبغات بصفة عامة حساسة إلى الأكسجين، الحرارة، الضوء، أيونات المعادن، العوامل المؤكسدة أو المساعدة لتفاعلات الأكسدة والاختزال، ولهذا فإنه يجب الأخذ بعين الاعتبار تقليل وتلافى أى تأثير من هذه العوامل على المواد الملونة عند إجراء عمليات الاستخلاص أو تداول ونقل وتخزين الأغذية، كما تتأثر الصبغات ويفقد جزء منها نتيجة النشاط الإنزيمى ولذا يجب العمل على تثبيط الإنزيمات خاصة المؤكسدة منها وتحويلها إلى الصورة غير النشطة حتى لا تؤدي إلى هدم الصبغات.

الكلوروفيل Chlorophyll

يعتبر الكلوروفيل الصبغة الرئيسية التي تمتص الأشعة الضوئية على طول موجى ٤٣٠ ٦٨٠ نانوميترًا والكلوروفيلات هي الصبغات الخضراء المسؤولة عن اللون الأخضر للخضراوات وبعض الفواكه، حيث يتواجد الكلوروفيل فى مرحلة النضج ويختفى تدريجيا مع التقدم فى نضج الثمار وظهور الصبغات الصفراء والحمراء. ومن المعروف أن عملية التمثيل الضوئى لا تتم إلا فى وجود الكلوروفيل ووجد من الأبحاث أن هذه العملية يلزم لها طاقة ضوئية تمتص بواسطة صبغة الكلوروفيل ويمكن تلخيص هذه العملية فى أبسط صورها كالاتى:

chlorophyll



energy

ولقد أثبتت الأبحاث أن وجود الكلوروفيل فى النباتات الخضراء يكون مصحوبا بنوعين من الصبغات الملونة بالون صفراء $C_{40} H_{56}$ carotene أو حمراء $C_{40} H_{56} O_2$ Xanthophyll أو ما بينهما.

ومنذ عام ١٨٣٩ أجريت عدة أبحاث لمعرفة التركيب الكيماوى للكلوروفيل بدأها الباحث Berzelies ثم بذل العالم Willstatter جهدا كبيرا فى التعرف على الرمز البنائى لصبغة الكلوروفيل. ويمكن فصل الكلوروفيل فى الكلوروبلاستيدات Chloroplastides والتي تتكون من وحدات صغيرة تسمى جرانا Grana تحستوى على طبقات تحصر فيما بينها جزيئات الكلوروفيل، وترتبط الكلوروفيلات بالبروتينات والليوبروتينات فى الأنسجة النباتية مما يجعل الكلوروفيل محميا من تأثير الحموضة.

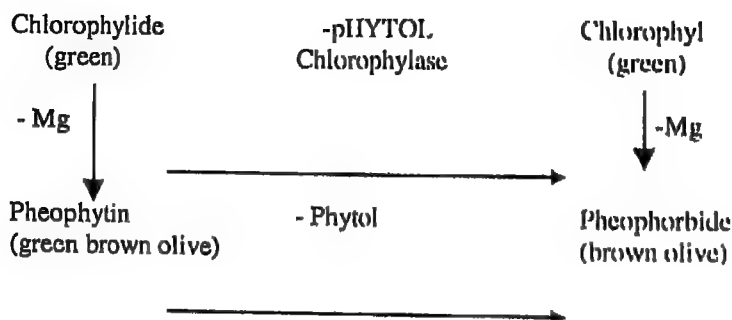
وهناك نوعان من الكلوروفيلات هما كلوروفيل a Chlorophyll a وكلوروفيل b Chlorophyll b والاختلاف بينهما بسيط يتمثل فى وجود مجموعة ميثيل CH_3 على ذرة الكربون رقم ٣ فى الصورة أ بينما توجد مجموعة الدهيد CHO فى الصورة ب.

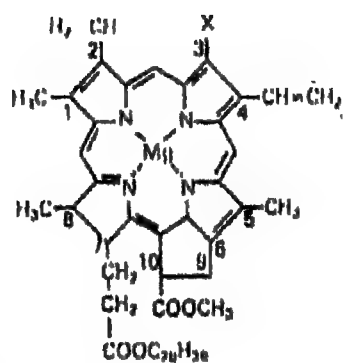
والكلورفيللات تعتبر ضمن صبغات التترايبرول tetrapyrrole تكون فيها حلقة البوفيرين فى الصورة داي هيدرو Dihydro كما أن الذرة المعدنية التى توجد فى مركز الحركة هى الماغنسيوم Mg^{++} ويمكن إزالة ذرة الماغنسيوم بسهولة بالتسخين ويتكون مشتقات الفيوئين أ، ب Pheophtin a,b ويتميز الفيوئين بلون زيتونى بنى.

ويعتبر الكلورفيل ثابتاً فى الوسط القلوى وعلى ذلك فإن الطبخ فى الماء أو البخار يؤثر على صبغة الكلوروفيل ويسبب إزالة ذرة الماغنسيوم، كما أن إنزيم الكلورفيللييز Chloro phyllase يساعد على كسر حلقة الفيتول phytol وتحليلها وتتكون مشتقات الميثيل كلوروفيلدات methyl chlorophyllides كما يمكن أيضا أن تحدث تفاعلات أكسدة سواء إنزيمية أو ضوئية لوحدات التترايبرول وبالتالي يختفى اللون الأخضر للكلوروفيل.

وتجدر الإشارة أن المركبات المتحصل عليها بعد إزالة ذرة الماغنسيوم مثل الفيتوفتين أو بعد إزالة الفيتول مثل الكلوروفيلدات يمكن أن تتأكسد وتنتج الفيتوفوربيدات pheophorbides.

ويمكن تلخيص تفاعلات هدم الكلوروفيللات فى الشكل التالى:





Structure of chlorophylls a and b. a: X = -CH₃; b: X = -CHO.

شكل (٧): تركيب الكلوروفيل ا ، ب

بعض الخواص العامة للكلوروفيل Propertries of chlorophyll

- ١- الكلوروفيل له لون مميز يمكن القول إنه أسود مزرق bluish black مع لمعة معدنية قوية وفي حالة جفافه يعطى لونا أخضر Greenish.
- ٢- وجد من الأبحاث أن الكلوروفيل ليست له نقطة انصهار محددة وهى تتراوح ما بين ٩٣ إلى ١٠٦ م.
- ٣- يذوب الكلوروفيل فى الكحول النقى مع إعطاء لون أخضر مزرق.
- ٤- صبغة الكلوروفيل ليست لها خواص حامضية أو قاعدية.
- ٥- أثبتت الدراسات التى قام بها كل من Willstatter and Schertz أن الأحماض تحول لون الكلوروفيل إلى اللون البنى الزيتونى Olive brown.
- ٦- ثبتت من الدراسات ولتجارب أن أيروجين الحامض يحل محل ذرة الماغنسيوم فى جزيء الكلوروفيل وبالتالي يتغير اللون.
- ٧- صبغة الكلوروفيل كما سبق إيضاحه تتكون من خليط من مركبين هى كلوروفيل أ، ب وقد اقترح فصلهما عن طريق مدى اختلاف ذوبان كل منهما فى الكحول.
- ٨- وجد أن الكلوروفيل أ يمكن استخلاصه فى طبقة مذيب البتروليوم اثير، بينما الكلوروفيل ب يمتزج استخلاصه فى طبقة كحول الميثيل.
- ٩- أثبتت الدراسات أن الكلوروفيل أ يعطى لونا أحمر دمويا فى الضوء المنعكس ويتبلور فى طبقة أبرية معطيا لونا أزرق معدنيا قويا. أما بالنسبة للكلوروفيل ب فقد أثبتت الدراسات أنه يعطى لونا أصفر فى الضوء المنبعث ولونا بنيا محمرا فى الضوء المنعكس.

١٠- يستحل الكلوروفيل بواسطة إنزيم الكلوروفيلليز Chlorophyllase الموجود في الأوراق الخضراء وينفرد كحول الفيتل.

١١- الفرق بين نوعي الكلوروفيل يتضح في أن الكلوروفيل أ يحتوي على مجموعة ميثيل وفي الكلوروفيل ب يحتوي على مجموعة الدهيد، وبالتالي فإن الكلوروفيل ب يقل عن الكلوروفيل أ بذرتي أيدروجين ويزيد عنه بذرة أكسوجين.

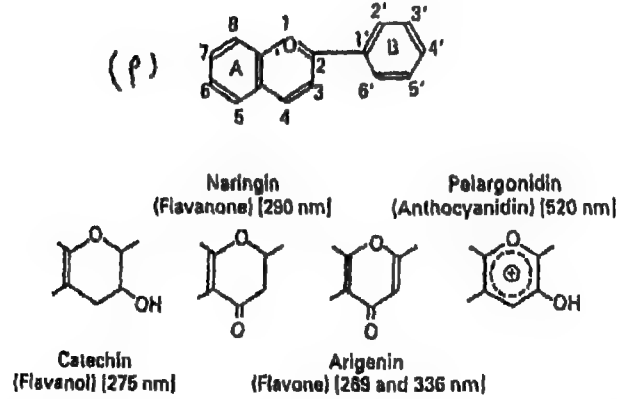
١٢- كلا نوعي الكلوروفيل يحتوي على أربع حلقات بيرول متصلة مع بعضها لتكوين البورفورين.

تحليل الكلوروفيليلات

لقد تطورت طرق تحليل الكلوروفيل في الأغذية ومنتجاتها المصنعة سواء بالتجميد التعليب بعد السلق. كما أوضح ذلك Schwartz وآخرون عام ١٩٨١، ولقد قام Minguez وآخرون، الباحثان Canjura & Schwartz، العالم Lopez في الفترة من ١٩٩٠ إلى ١٩٩٣ بتقدير الكلوروفيل ومشتقاته في بعض الأغذية الطازجة والمعاملة وذلك باستخدام جهاز HPLC.

ولقد قام Schwartz & Lorenzo عام ١٩٩٠ ب تجميع طرق تحليل الكلوروفيل وتصنيعها.

الفلافونويدات ومشتقاتها Flavonoids and their derivatives



شكل (٢٧): التركيب البنائي للوحدة الاسمية للفلافونويدات "الفلافليم" والمجاميع الفعالة لبعض الفلافونيات .

التركيب الاساسى لهذه المركبات يمكن ايضاحه فى الشكل رقم (٢٧).
والفلافونويدات مسئولة عن اللون الأحمر أو البنفسجى red or violet
colour للأنثوسيانين anthocyanine واللون الأصفر yellow colour
للفلافونيدات Flavonoids.

والتركيب الاساسى لهذه الصبغات هو مركب ٢- فينيل بنزوبيريليم
2-phenyl benzopyrlium أو ما يسمى بـ فلافليم Flavylum
والذى يمتص الضوء المرئى مظهرًا اللون الأصفر ثم البرتقالى فالأحمر
وأخيرا اللون البنفسجى عند أقصى امتصاص.

وقد أمكن التعرف على ستة مشتقات ذات أهمية فى الأغذية ومنتجاتها. وتجدر الإشارة إلى أنه بالإضافة لوجود مجاميع هيدروكسيل (OH) على ذرات الكربون رقم ٣، ٥، ٧ كان هناك اختلاف فى إحلال لمجاميع الهيدروكسي أو الميثوكسيل على ذرات ٣، ٥، ٧ فى الحلقة B لمركب Flavylum وتبعاً لهذا الاختلاف فى التركيب تظهر الألوان المحددة لكل مركب (أحمر أو أزرق أو بنفسجى).

وهذه المركبات تشتمل من الأنثوسيانين كما أن مركبات الأنثوسيانين ترتبط بجزء أو أكثر من السكريات، وعند إزالة جزيء السكرى بواسطة التحلل المائى أو نتيجة تأثير حموضة الوسط فإن الأنثوسيانين يتحول إلى أنثوسيانيدين Anthocyanidins.

بعض الفلافونويدات مثل الليكو سيانيدين leucocyanidin تكون عديمة اللون. وفى حالة الأكسدة بالحرارة فى وسط حامض فإن هذه المركبات عديمة اللون تتحول إلى الأنثوسيانيدين معطية اللون البنفسجى أو الأحمر، كما يحدث ذلك فى أصناف التفاح والكمثرى والكرنب والبفوليات وتسمى هذه الفلافونويدات بمولدات الأنثوسيانيدين proanthocyanidins.

وتعتبر صبغة الأنثوسيانين من أكثر الصبغات انتشاراً فى المملكة النباتية، وهناك بعض الخواص العامة لصبغة الأنثوسيانين نوجزها فيما يلى:

١- الأنثوسيانين مواد متبلورة تذوب فى الماء والحمض والقلوى ولمذيبات الهيدروكسيلية بينما لا تذوب فى مذيبات الدهون مثل الإثير والبنزين.

٢- تتلف صبغات الأنثوسيانين بالحرارة المرتفعة ولمدة طويلة كما فى عمليات تصنيع وحفظ عصائر الخضراوات والفاكهة فى العلب الصفيح Canning.

٣- تتأكسد فى وجود الهواء وتتحول إلى لون غير مرغوب والذى يكون عادة لوناً بنياً.

٤- تعمل الأنثوسيانين مثل الدلائل فهي تبدو حمراء أو وردية في المحاليل الحامضية أو زرقاء أو بنفسجية في الوسط القلوي. وتجدر الإشارة إلي أن لون الأزهار في معظم الأحوال لا يكون مقياساً حقيقياً لدرجة الـ pH لها.

٥- تلعب صبغة الأنثوسيانين دوراً مهماً في صناعة حفظ الأغذية في العلب الصفيح وتسبب مشاكل عديدة أهمها:

أ- التغير في اللون أثناء معاملات التصنيع الغذائي.

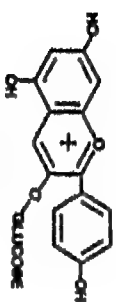
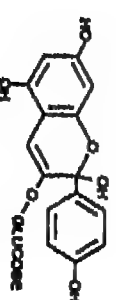
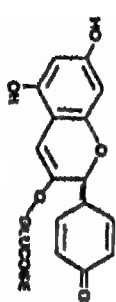
ب- المساعدة على حدوث التثقيب في العلب الصفيح.

٦- أثبتت الأبحاث أن التغير في اللون وزيادة التآكل في معدن العلبة يرجع إلى قابلية صبغة الأنثوسيانين للاتحاد مع المعادن مثل الحديد والرصاص.

ولقد أثبتت الدراسات والتجارب البحثية أن الفواكه ذات الحموضة المنخفضة والتي تحتوى على كمية كبيرة من صبغات الأنثوسيانين مثل الكريز black cherries يحدث لها تآكل سريع في العلب الغير مطلاة plaomton أو يحدث تثقيب مبدئى perforation وذلك بدرجة أكبر من تلك الفواكه التي تحتوى على حموضة مرتفعة وصبغات بكمية قليلة مثل Sour cherries.

وتوجد صبغات الأنثوسيانين Anthocyanins فى حوصلات معظم النباتات ولقد أوضح Brouillard عام ١٩٨٢ أن اللون المرئى لها يعتمد على عدة عوامل منها تركيز المادة الملونة، المذيب المستخدم، درجة الحرارة، درجة حموضة الوسط pH مدى التغير فى المركب خاصة على الحلقة B، مدى وجود مواد أو مكونات مصاحبة لمركبات الأنثوسيانين. ويؤثر رقم الحموضة بدرجة كبيرة على اللون، ففي الوسط الحامضى فإن هناك أربعة مركبات من الأنثوسيانينات يمكن أن توجد فى حالة اتزان، وهى قاعدة الجوينويدال quinonoidal base وأيون الفلافيلم Flavylum cation والكاربينول carbinol والذى يسمى pseudo base وأخيراً Chalcone، والشكل (٢٨) يوضع تأثير رقم الحموضة على مركبات صبغات الأنثوسيانين.

شكل (KN): تثير التحموضة على صيغته الأيونية

 <p>OXONIUM SALT (FLAVONIUM CATION)</p> <p>pH 1</p> <p>ORANGE-RED</p>	٢٤	 <p>CARBINOL BASE</p> <p>pH 4-5</p> <p>COLORLESS</p>	٢٥	 <p>QUINOIDAL ANHYDRO BASE</p> <p>pH 7-8</p> <p>BLUE</p>
--	----	---	----	---

ولقد أوضحت الأبحاث أن اللون في الخلايا ذات الحموضة العالية يرجع إلى صورة الفلافيلم (AH⁺) Flavylum form فقط، بينما في الخلايا ذات رقم الـ pH ين ٣ ٤ فإن اللون يرجع إلى أيون الفلافيلم Flavylum cation، الجوينويدال quinonoidal base، وعند رقم حموضة ٤ ٦ فإن اللون يرجع إلى شق quinonodal وذلك بسبب إزالة بروتون من أيون الفلافيلم الهيدروكسيلي hydroxylated flavylum cation كما أوضحت الأبحاث أيضا أن المواد المصاحبة الأنثوسيانين مثل الفلافونويدات Flavonoids والبولى فينولات polyphenols. والقلويدات alkaloids والأحماض الأمينية amino acids والأحماض العضوية organic acids وهذه المركبات يمكن أن تحمى صبغات الأنثوسيانين من عملية التشرب hydration الذى يؤثر على اللون المتكون وبالتالي تحافظ على اللون الأحمر.

ولقد درس Yamada, et al عام ١٩٨٠ تأثير كل من ألفا وبيتا سيكلودكسترين α and β cyclodextrins على ثلاثة من مركبات الأنثوسانين وهى:

- Pelargonidin 3- glucoside.
- Cyanidin 3- glucoside.
- Delphinidin 3- C4 (p-conmaroyl) L-rhamnosy (1,6) glucosido 5- glucoside.

ولقد لوحظ أن إضافة البيتا سيكلودكسترين أدى إلى تلاشي اللون الناتج عن كل من pelargonidin 3- glucoside ومركب cyanidin 3-glucoside مع زيادة التأثير بزيادة تركيز البيتا سيكلودكسترين، بينما أدى إضافة الفاسيكلودكسترين إلى تلاشي اللون الناتج عن صبغة pelarogonilin 3- glusoside فقط وبدرجة أقل عما فى حالة وجود البيتا سيكلودكسترين.

كما أوضح أيضا أن ظاهرة تلاشي اللون ترجع إلى تحول أيون الفلافيلم Flavylum ion إلى pseudo base فى مرحلتين الأولى تكون

معقد من الأنثوسيانين مع السيكدوكستريينات ثم تحول هذا المعقد وتكوين الـ pseudobase.

ولقد ثبت من الأبحاث أن إضافة البيتا سيكلودكسترين أدى إلى الحفاظ على صبغات الأنثوسيانين عند تخزين العصائر لمدة ١٢ أسبوعاً ويرجع ذلك إلى أن سكريات السكروز، الجلوكوز والمالتوز أدت إلى المحافظة على لون الأنثوسيانين نتيجة لانخفاض النشاط المائي حيث إن جزيئات السكر ترتبط بالماء.

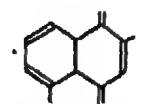
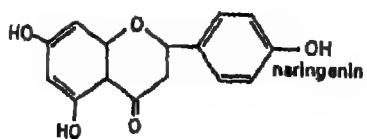
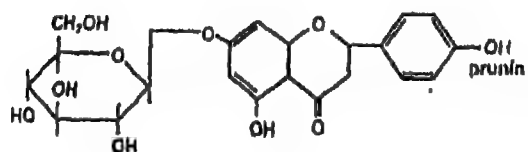
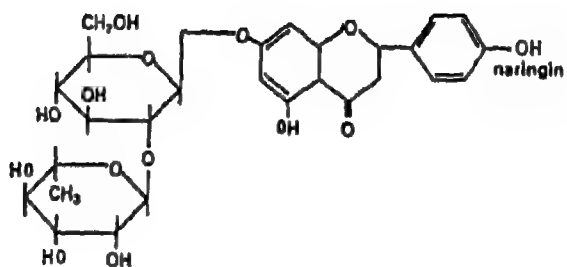
الفلافونويدات Flavonoids

وهي صبغات صفراء اللون تتميز بوجود مجموعة كربونيل (C=O) على ذرة الكربون رقم ٤ ومجموعة هيدروكسيل (OH) على ذرة الكربون رقم ٣ في مركب الفلافيليوم Flavylum كما ترتبط مجموعة جزيء سكر عند ذرة الكربون رقم ٧ .

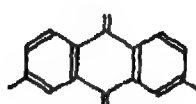
ومن أشهر صبغات الفلافونويدات مركبات الكيورستين Quercetin والميرستين Myricetin.

وتتشابه الفلافونويدات Flavonoids مع مركبات الفلافونون Flavonones في التركيب البنائي باستثناء عدم احتواء الأخيرة على مجموعة هيدروكسيل OH على ذرة الكربون رقم ٣.

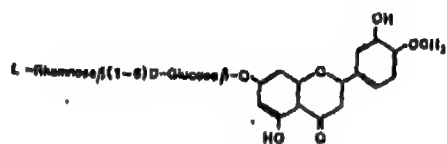
ويرجع إلى بعض الفلافونويدات الطعم المر bitter taste لثمار الجريب فروت Grapefruit والليمون Lemons والموالح Oranges وذلك مثل مركبات الفارنيجينول الذي يرتبط بجزيء جلوكوز ورامنوز ويمسى بـ naringin ومركب الهسبيردين hesperidin.



Naphthoquinone



Anthraquinone



Hesperidin

شكل (٥٩): التركيب البنائي لبعض الفلافونيات .

وقد وجد Maccarone وآخرون عام ١٩٨٥ أن ثبات اللون الأحمر لصبغات عصائر البرتقال قد تحسن بإجراء عملية البسترة باستخدام طرق الميكروويف microwave وكذلك بإضافة حمض طرطريك Tartaric acid كوسط حمض بسيط والجلوثاثيون glutathione كمادة مضادة للأكسدة، وقد لوحظ أعلى ثبات للون عند تفاعل صبغة الأنثوسيانين anthocyanine وتكوين مركب معقد مع مركبات الفينولات مثل الريبوتين Rutin وحمض الكافيك Caffeic acid وهذه المعقدات أكثر ثباتاً.

والشكل رقم (٣٠) يوضح التركيب البنائي للمركبات المعقدة الناشئة عن تفاعلات الأنثوسيانين مع كل من (A) الـ Rutin، حمض الكافيك (B).

ولقد درس كل من Huang & Elbe عام ١٩٨٥ حركيات الهدم والتحلل والتشيط لصبغة البيتاين Betanine، تلك الصبغة الرئيسية في التبخر وتذوب في الماء وتستخدم في تلوين الأغذية ولكن عدم ثباته الحراري يحد من استعمالها ولقد أجريت دراسات عديدة للتعرف على الثبات الحراري Thermostability للصبغة ووجد أنه في وجود الأكسوجين فإن تفاعلات الهدم للبيتاين لا يتبع حركيات الدرجة الأولى، كما لوحظ أن تفاعلات الهدم تكون عكسية ويعتمد ذلك على درجة حموضة الوسط، ولزيادة الثبات الحراري فإنه يجب تقليل تركيز الأكسوجين مع زيادة ظروف تنشيط الصبغة ما أمكن.

ولقد تم دراسة حركيات الهدم والتشيط لصبغة البيتاين في محاليل رقم الحموضة لها $pH = 5$ تحت ظروف من غازي النيتروجين والأكسوجين وعلى درجات حرارة مختلفة ٦٥، ٧٥، ٨٥، ٩٠ م كما استخدم جهاز HPLC لقياس وتقدير التغيرات التي تحدث في كل من البيتاين ومشتقات الهدم أو التحلل الناتجة وهي حمض البيتا لاميك Betalamic acid ومركب السيكلودوبا ٥- ارثوجلوكوسيد 5-O- glycoside Cyclo dopa ولقد لوحظ أن مشتقات الهدم تساعد على تنشيط صبغة البيتاين. وتؤدي الحرارة إلى تحلل صبغة لبيتاين إلى حمض البيتا لاميك وسيكلودوبا ٥-

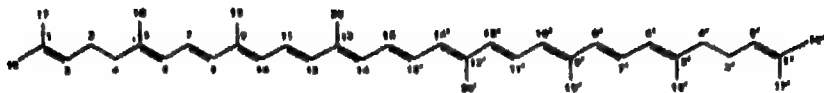
ارثوجليكوسين علاوة على أن هذا التفاعل عكسي ويحدث تفاعل تكثيف بين مجموعة الأمين في مركب السيكلو مع مجموعة الألدهيد في حمض البيتالاميك (تفاعل شيف) والشكل رقم (٣١) يوضح ميكانيكية تحليل صبغة البيتاتين.

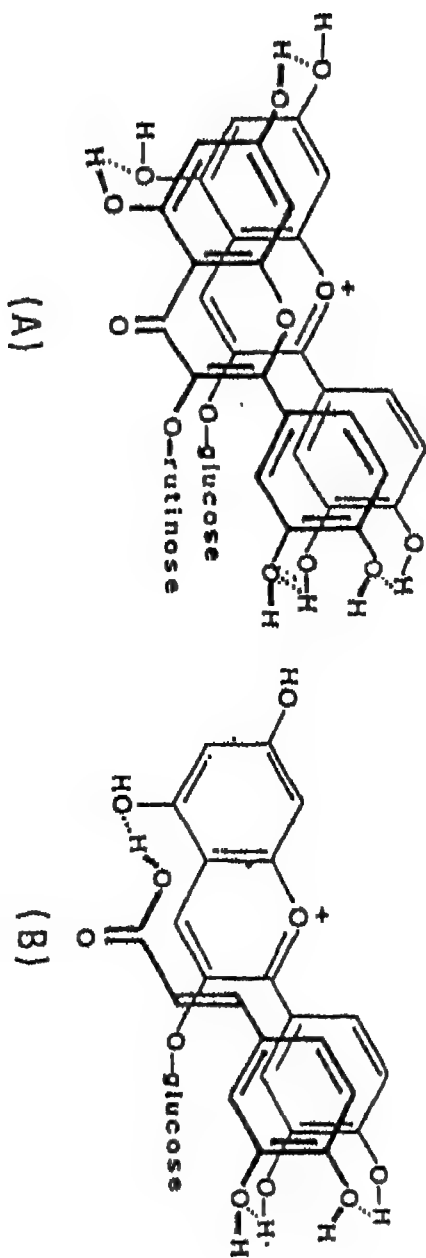
وننتضح أهمية دراسة الأنثوسيانين والفلافونويدات في مجال معاملات التصنيع الغذائي في أن الخواص الالكتروفيلية electrophilic character للمركب الأساسي يفسر النشاط العالي لهذه المركبات ومدى تأثيرها بوسط التفاعل والمعاملات الأمر الذي يؤدي إلى تغيرات غير مرغوبة وبالتالي لا بد من ضبط حموضة الوسط pH والحرارة وظروف الأكسدة أثناء معاملات التصنيع والتخزين.

الكاروتينويدات

الكاروتينويدات مركبات هيدركربونية عديدة الروابط الزوجية polyene hydrocarbons تتخلق حيويًا من ثمانى وحدات من الأيسوبرين isoprene أو تحتوى على ٤٠ ذرة كربون في الهيكل البنائى ويوضح الشكل التالى التركيب الأساسى للكاروتينويد carotenoid.

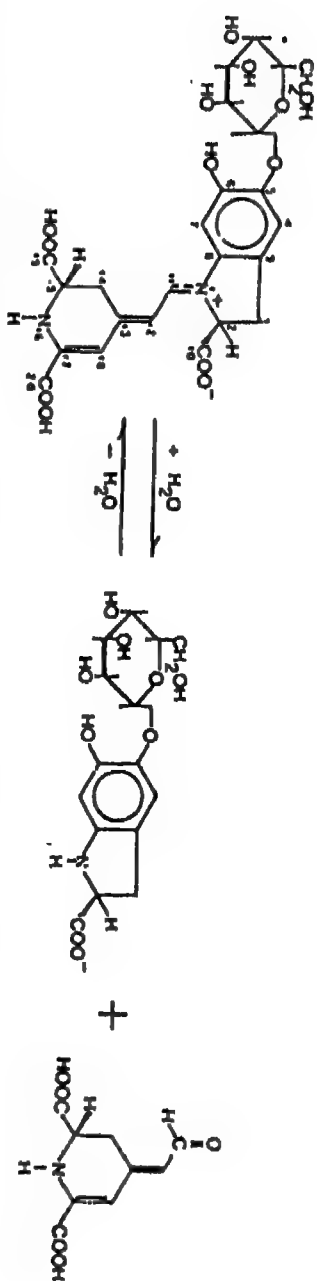
والكاروتينويدات تعطى كثيراً من الأغذية ومنتجاتها اللون الأصفر yellow أو البرتقالى Orange أو الأحمر red كما يختلف تركيز الكاروتينويدات فى الأغذية كما هو موضح بالجدول رقم (٦٥).





[A] Anthocyanin-Rutin complex; [B] Anthocyanin-Caffeic acid complex.

شكل (٧٠): التركيب البنيوي للمركبات المعقدة الناتجة من تفاعل الاثوسيانيدين مع (أ) الـ روتين ، (ب) حمض الكافيك



-Mechanism for the degradation of betaine (betaine \rightleftharpoons cyclodopa-5-O-glycoside and betainic acid)

شكل (٧٩): ميكانيكية حلم وتحلل صبغات البيتاين

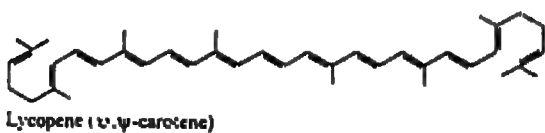
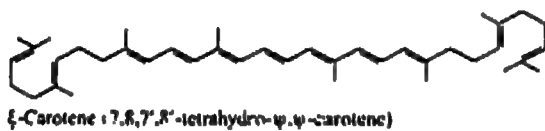
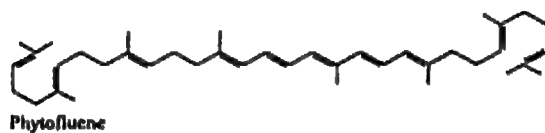
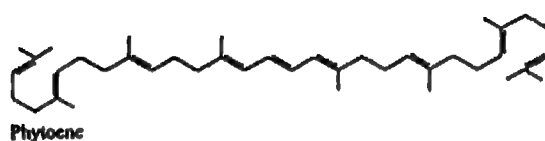
جدول رقم (٦٥): محتوى الأغذية من الكاروتينويدات

Food	Concen-tration(ppm)
Carrots	54
Spinach	26-76
Tomatoes	51
Apricots	35
Peaches	27
Apples	0.9-4.4
Peas	3-7
Lemons	2-3

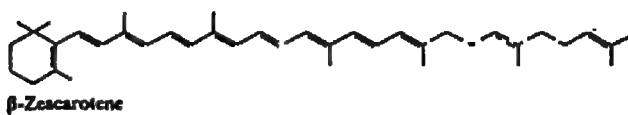
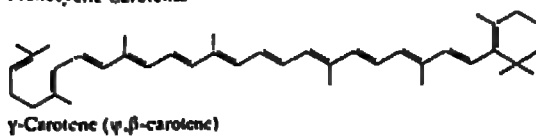
وتستخلق الكاروتينويدات فى النباتات ويمكن أن تنتقل إلى الأنسجة الحيوانية نتيجة التغذية على هذه النباتات، كما تتواجد الكاروتينويدات مع الكلوروفيللات فى الأغذية النباتية وعندما تتحلل الكلوروفيللات فى مرحلة النضج وتختفى يبدأ ظهور الكاروتينويدات كما فى تحولات الفلفل الأخضر الذى يصبح برتقاليا ثم أحمر اللون فى مراحل النضج على سبيل المثال.

وتشتق أنواع الكاروتينويدات المختلفة إما بواسطة عملية هدرجة hydrogenation أو إزالة هيدروجين dehydrogenation أو تحول جزء من السلسلة الكربونية إلى صورة حلقية cyclization فى التركيب الأساسى للكاروتينويدات السابق ذكره. وهذا التحور الحلقى يحدث فى أحد أو كلا النهايات الطرفية للسلسلة الكربونية.

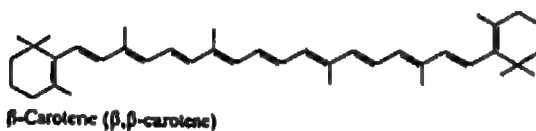
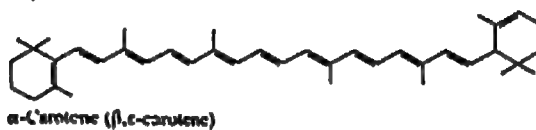
ويوضح الشكل رقم (٣٢، ٣٣) التركيب البنائى لأنواع الكاروتينويدات والزانثوفيللات المختلفة، وتعتبر المركبات ألفا، بيتا، جاما γ هى أشهر أنواع الكاروتينويدات الشائعة والمعروفة.



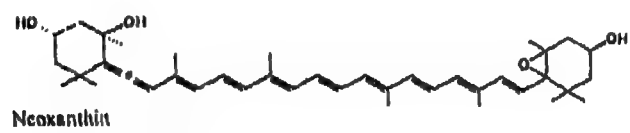
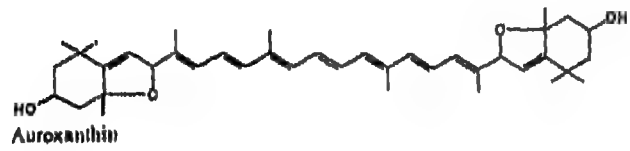
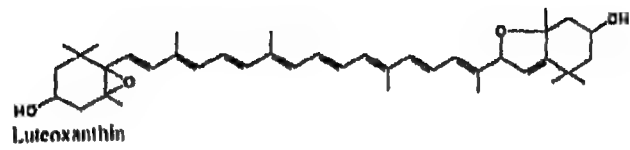
Monocyclic Carotenes



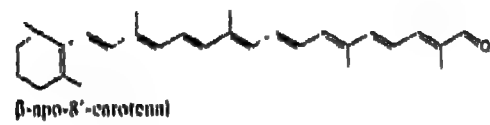
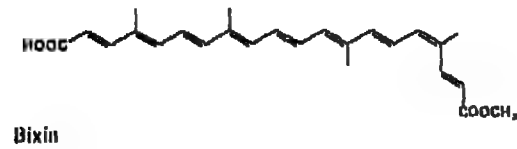
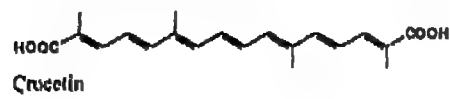
Bicyclic Carotenes



شكل (٣٦): التركيب الهيكلي لأهم الكاروتينويدات

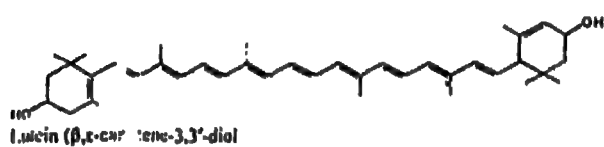
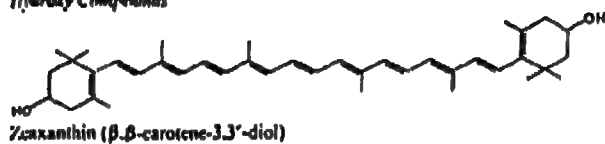


Dicarboxylic Acids and Esters

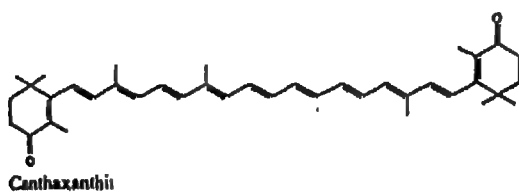
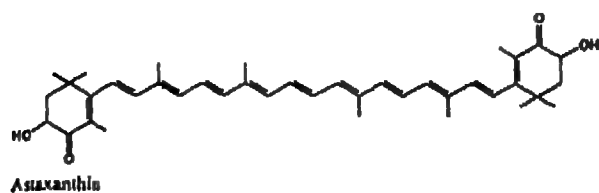
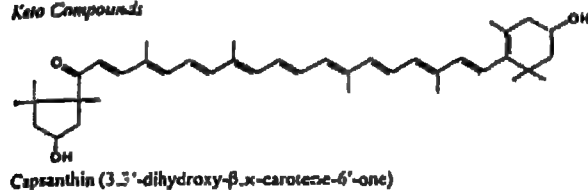


شكل (٣٣): التركيب الهيكلي لأهم الزانثوفيلات

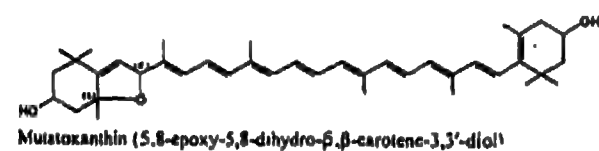
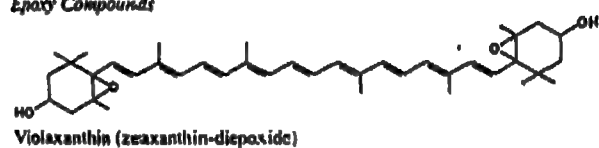
Hydroxy Compounds




Keto Compounds



Epoxy Compounds



والاختلاف الأساسى بين هذين القسمين أن الكاروتينويدات عبارة عن
 مركبات هيدروكربونية عديدة عدم الروابط الزوجية polyene
 hydrocarbons فى حين أن الزانثوفيللات عبارة عن مركبات تحتوى على
 مجاميع هيدروكسى OH مثل مركبات Lutein , Zeaxanthin ، أو مجاميع
 أبيوكسى  مثل Mutatoxanthin , Violaxanthin أو مجاميع
 استر -COO أو داي كربوكسيل COOH مثل Bixin , Crocetin ،
 أو مجموعة كيتون CO مثل كابسانثين Capsanthin.

وجدير بالذكر فإن توزيع الروابط الزوجية مع مجموعات الميثيل
 CH₃ فى المركب هو الذى يعطى اللون المميز للصبغة.

وتعتبر مركبات الكاروتينات التى تسمى phytoene ، E-carotene ،
 phytofluene مركبات وسطية أو أولية precursor compounds و التى
 تعطى عند التحولات الحيوية صبغة الليكوبين Lycopene المميزة للون
 الأحمر فى ثمار الطماطم. هذا بالإضافة إلى أن ثمار الطماطم الصفراء
 يتواجد الليكوبين مع البيتا كاروتين.

ويوضح الجدول رقم (٦٦) تركيزات صبغات الكاروتينات فى بعض
 أصناف الطماطم.

كما يوضح الجدول رقم (٦٧) مركبات الكاروتينويدات الرئيسية فى
 عصير البرتقال ونسبها المئوية من إجمال الكاروتينويدات.

وتتواجد غالبا مركبات الهيدروكسى كاروتينويد Hydroxy
 carotenoid فى صورة استرات للأحماض الدهنية، وعلى سبيل المثال فإن
 عصير البرتقال يحتوى على مركب ٣- هيدروكسى بيتا كاروتين
 3- hydroxy B-carotene والذى يسمى Cryptoxanthin فهو يوجد
 فى صورة استر مع أحماض اللوريك Lanric و الميرستيك myristic
 والبالمتيك palmitic.

جدول رقم (٦٦): تركيز صبغات الكاروتين في أصناف الطماطم

Cultivar	Phytoene (I)	Phytofluene (II)	β -Carotene (VII)	ξ -Carotene (III)	γ -Carotene (V)	Lycopene (IV)
Campbell	24.4	2.1	1.4	0	1.1	43.8
Ace yellow	10.0	0.2	Trace	0	0	0
High Beta	32.5	1.7	35.6	0	0	0
Jubilcc	68.6	9.1	0	12.1	4.3	5.1

جدول رقم (٦٧): الكاروتينويدات الرئيسية في عصير البرتقال

Carotenoid	As percent of total carotenoids
Phytoene (I)	13
ξ -Carotene (III)	5.4
Cryptoxanthin	5.3
(3-Hydroxy- β -carotene) Antheraxanthin	5.8
(5.6-Ep[oxyeaxanthin) Mutatoxanthin (XVI)	6.2
Violaxanthin (XIII)	7.4
Luteoxanthin (XIV)	17.0
Auroxanthin (XV)	12.0

جدول رقم (٦٨): أقصى طول موجي لامتصاص الأشعة

Compound	Conjugated double bonds	Wavelength, nm (petroleum ether)		
A. Effect of the number of conjugated double bonds				
Phytoene (I)	3	275	285	296
Phytofluene (II)	5	331	348	367
ξ-Carotene (III)	7	378	400	425
Neurosporene	9	416	440	470
Lycopene (IV)	11	446	470	505
B. Effect of the ring structure				
γ-Carotene (V)	11	431	462	495
β-Carotene (VII)	11	425	451	483

وبناء على الاختلاف فى التركيب البنائى وتبعاً لذلك الاختلاف فى لون الصبغة الناتج فى مركبات الكاروتينويدات فإن قيم الطول الموجى لامتصاص الضوءى تختلف، ويوضح الجدول رقم (٦٨) أقصى قيم للطول الموجى لبعض مركبات الكاروتينويدات.

وتجدر الإشارة إلى أن الاختلاف بين أنواع الكاروتينات يكمن فى أن البيتا كاروتين B-carotene والألفا كاروتين α -carotene تكون الحلقتين مقفلة، بينما فى حالة جاما كاروتين γ -carotene تكون إحدى الحلقتين مقفلة والثانية مفتوحة.

كما أن الاختلاف بين البيتا كاروتين والألفا كاروتين يكون فى موضع الرابطة الزوجية فى الحلقتين ففى حالة البيتا كاروتين تكون الرابطة الزوجية فى كلا الحلقتين بين ذرتى كربون ٥، ٦ بينما فى حالة الألفا كاروتين تكون إحدى الحلقتين تحتوى على الرابطة الزوجية بين ذرتى كربون ٥، ٦ وفى الحلقة الأخرى تكوين ذرتى كربون ٤، ٥. وفى جميع أنواع مركبات الكاروتينات تحتوى السلسلة الأليفاتية على ٩ روابط زوجية فى وضع متبادل.

وجدير بالذكر فإن البيتا كاروتين له أهمية بيولوجية حيث إنه يعتبر مولد فيتامين أ pro-vitamin A.

ولقد درس كل من Anguelova & Darthesen عام ٢٠٠٠ درجات هدم وتحلل كل من صبغات الليكوبين Lycopene وألفا كاروتين α -carotene وبيتا كاروتين β -carotene خلال مراحل أكسدة الليبيدات على درجات حرارة ٣٧، ٦٠م ولوحظ أن معدل التحلل على درجة حرارة ٣٧م كان أعلى بالنسبة لليكوبين يليها البيتاكاروتين ثم ألفاكاروتين، وقد أدى الليكوبين وألفاكاروتين إلى تثبيط تكون الهيدروبيروكسيدات Hydroperoxides، وكان الليكوبين أعلى نشاطاً كعامل مضاد للأكسدة، كما وجد أن البيتا كاروتين قد يثبط تكون الهيدروبيروكسيدات عند إضافته بتركيزات منخفضة ولكنه لم يوضح أى تأثير كعامل مضاد للأكسدة عند إضافته بتركيز مرتفع، وكان معدل تحلل الكاروتينات على درجة حرارة ٦٠م

أعلى بمعدل ٦ ٨ مرات عما على درجة ٣٧م. ولقد لوحظ أن مركبات BHT و ألفا توكوفيرولات المضادة للأكسدة كان لها تأثير مثبط لتكوين الهيدروبيروكسيدات وتحلل الكاروتينات.

الخواص الطبيعية للكاروتينويدات Physical properties of carotenoids

١- تتميز الكاروتينويدات بأنها مركبات عالية الذوبان في مذيبات الدهون وغير قابلة للذوبان في الماء ولذا فهي تسمى بـ Lipochpochromes .

٢- الكاروتينويدات تستخلص من المصادر النباتية باستخدام مذيب البترولويوم ايثير أو الإيثير أو البنزين وكذلك الإيثانول والأسيتون.

٣- يرجع اللون المميز لمركبات الكاروتينويدات إلى وجود نظام الروابط الزوجية المتبادلة في الجزيئي.

٤- توجد ثلاثة مجالات من الطول الموجي لامتصاص الضوء المرئي بواسطة مركبات الكاروتينويدات. ويتوقف ذلك على عدد الروابط الزوجية المتبادلة وكذا وضع مجاميع الميثيل على الحلقات.

٥- يؤثر نوع المذيب المستخدم على قيم الامتصاص في دائرة الضوء المرئي.

٦- معظم الكاروتينويدات توجد طبيعياً في الأغذية على الصورة ترانس Trans وهي أكثر ثباتاً من الصورة سيس Cis.

٧- الكاروتينويدات مواد متبلورة لا تذوب في الماء.

٨- تتأثر درجة اللون في الكاروتينات على حسب نوع المذيب فقد وجد من الأبحاث أن مادة Lycopene الموجودة في ثمار الطماطم تظهر صفراء في محلول الإيثير بينما تظهر حمراء داكنة في ثاني كبريتور الأيدروجين.

الخواص الكيميائية للكاروتينويدات Chemical prperties carotenoids

- ١- الكاروتينويدات مركبات حساسة بدرجة عالية لتأثير الأكسوجين والضوء. كما تتأثر بالمعادن مثل أملاح الحديد والنحاس.
- ٢- فى غياب عاملى الأكسوجين والضوء تكون الكاروتينويدات ثابتة فى الأغذية حتى فى درجات الحرارة العالية.
- ٣- تتأثر الكاروتينويدات بالأكسدة الإنزيمية فى وجود إنزيم الليبواكسوجينيز Lipoxygenase. وهذه الأكسدة تؤدي إلى تغير اللون.

٤- تغير اللون فى الكاروتينويدات من الأحمر إلى البنى يرجع جزئياً إلى تفاعلات ميلارد Maillard reaction ويرجع أساساً إلى أكسدة صبغة الكابسانثين Capsanthin أو إلى تفاعلات البلمرة polymerization.

- ٥- تتأكسد الكاروتينويدات وتهدم وتكون مركبات عطرية تسبب رائحة. وتعتبر نواتج الأكسدة α -lonone، β -lonone، β -damascenone مشتقة من ألفا كاروتين، بيتا كاروتين، نيوكسانثين neoxanthin على الترتيب وأن هذه المشتقات تعزى إليها الرائحة المشابهة للعسل والبنفسج.

استخدام الكاروتينويدات فى التصنيع الغذائى

Use of carotenoids in food processing

تستخدم صبغات الكاروتينويدات كمواد ملونة فى الأغذية ومنتجاتها مثل المارجرين الآيس كريم الأنواع المختلفة من الجبن الجافة المشروبات اللحوم الحلوى ومنتجاتها منتجات المخابز.

وعلى ذلك تستخدم المستخلصات النباتية لهذا الغرض. فالأناتو أصفر زيتى تعتبر الصبغات الرئيسية له هي البكسين Bixin والنوربكسين norbixin وكلتاها تعطى أحماض داي كربوكسيلية عند التحلل.

كذلك فإن صبغة Oleoresin التى توجد فى الفلفل الأحمر والمستخلص الزيتى لها يحتوى على حوالى ٥٠ نوعاً من الصبغات، ويحتوى المستخلص المائى للزعفران على صبغة Crocin كصبغة رئيسية وتستخدم كمواد ملونة فى المشروبات ومنتجات المخازن.

ويحتوى زيت النخيل الخام وغير المكرر على حوالى ٠,٥ ٠,٢% كاروتينويدات ألفا، بيتا، كاروتين بنسبة ٢:٣ كمركبات أساسية وتستخدم كمادة ملونة فى المارجرين.

وتستخدم البيتا كاروتين Canthoxanthin , γ -Carotenol والأحماض الكربوكسيلية المشتقة منها كمواد ملونة فى الزيوت والدهون، كما أن هذه المركبات عند خلطها مع المركبات ذات النشاط السطحى تستخدم كمواد مستحلبة لتلوين الأغذية ذات المحتوى المرتفع من الرطوبة.

البيتالينز Betalains

صبغات البيتا لينز Betalains لا تتواجد بكثرة فى المملكة النباتية وتعتبر جذور البنجر الأحمر purple red beet roots تحتوى على تركيزات مرتفعة من هذه الصبغات، ومن أهم تلك الصبغات البيتا سيانين Betacyanine كما توجد تركيزات منخفضة من صبغات البيتا زانثين الصفراء.

ويوضح شكل (٣٤) التركيب البنائى لصبغات البيتا لينز فى البنجر الأحمر.

وتسمى البيتا لينز بالأنثوسيانين النيتروجينى nitrogen anthocynin كما أنها توجد فى صورة أيونية مما يجعلها عالية القابلية للذوبان فى الماء، وبالتالي يسهل استخلاصها بالماء حيث قام كل من Schowrtz and Elbe عام ١٩٨٢ باستخلاص صبغات البيتا لينز وتقديرها بواسطة جهاز HPLC

باستخدام ١٠٠ مل من محلول كحول الإيثانول في الماء بنسبة ١ : ١، ويعمل الكحول على ترسيب الكربوهيدرات البلمرة والبروتينات مع إيقاف أى تفاعلات إنزيمية من شأنها تسبب هدم للصبغات.

وتستخدم الطرق الاسبكتوفوتومترية فى تقدير هذه الصبغات حيث تعتمد على قياس الامتصاص الضوئى على أساس أن مركبات البيتاين Betanin والفولجازانثين Vulgaxanthin هى المركبات الرئيسية لصبغات البيتاينيز (البيتا سياتين والبيتازانثين) والتي يكون لها أقصى طول موجى للامتصاص ما بين ٥٣٥ - ٥٤٠ نانوميتر للبيتانين وما بين ٤٧٦ - ٤٧٨ نانوميتر للفولجازانثين.

الاعتبارات الواجب مراعاتها عند إضافة المواد الملونة فى الأغذية

- ١- النسب المسموح بإضافتها من المواد الملونة خاصة فى المنتجات النهائية والمعدة للاستهلاك المباشر.
- ٢- يجب أن تكون الملونات من الدرجة الغذائية Food grade ..
- ٣- مراعاة التأثيرات والخصائص الإضافية للمواد الملونة على الأغذية ومنتجاتها خاصة بالنسبة للطعم والقوام.
- ٤- أن تكون المواد الملونة مسموحا باستخدامها بصفة رسمية.
- ٥- مراعاة تأثير ظروف معاملات التصنيع الغذائى والتخزين على ثبات المواد الملونة (حرارة أكسوجين ضوء النشاط المائى حموضة أو قلوية الوسط) نشاط إنزيمى تفاعلات ميلارد.
- ٦- مراعاة تأثير أيونات المعادن والتلوث المعدنى للأغذية على فقد اللون المميز نتيجة نشاط تفاعلات الأكسدة للمواد الملونة.
- ٧- مراعاة التعرف على ماهية اللون المطلوب والمناسب حيث قد يتطلب الأمر خلط نوعين أو أكثر من المواد الملونة للوصول إلى درجة اللون المطلوب.
- ٨- طبيعة المادة الغذائية المراد إضافة المواد الملونة لها هل هى سائلة أو دهنية مدى وجود البروتينات والمواد القابضة التى قد تحد من استعمال بعض الملونات مثل الأنثوسيانين هل المنتج شفاف أم معتم.
- ٩- الشكل الذى توجد عليه المادة الملونة هل هى سائلة مسحوق حبيبات ومراعاة خصائص كل منها.
- ١٠- مراعاة التشريعات الدولية فى مجال المواد الملونة المضافة.
- ١١- مراعاة التشريعات والمواصفات الحكومية الخاصة بسلامة الغذاء فيما يختص بتنظيم استخدام وتداول المواد الملونة فى الأغذية يتمثل ذلك فى قرارات وزارة الصحة فى هذا المجال.

جدول (٦٩): خواص المواد الملونة المضافة للأغذية ومنتجاتها

اسم المادة الملونة	اللون المميز	المذيب	طول الموجة	الاستخدام الغذائي
Natural colourants المواد الملونة الطبيعية				
بيتاكاروتين β -carotene	برتقالي	ميكلو هكسان	٤٥٣-٤٥٦	المشروبات البودنج الحلوى الزبادى
ليكوبين lycopene	برتقالي	هكسان	٤٧٨	كائنات الصلصة
بيتا فلو كاروتينال β -apo-8-carotene	برتقالي	ميكلو هكسان	٤٦٠-٤٦٢	الصلصة المشروبات الحلوى ومنتجاتها
ريبوفلافين Riboflavin	اصفر	ماء	٤٤٥	مايونيز البودنج الحلوى المرق
انترسيانين Anthocyanin	احمر بنفسجى	ماء	٥٢٠-٥٤٦	المربى المشروبات فوا
كيوركيومين Curcumin	اصفر احمر	ايتانول	٤٢٦	المستردة
كانثاكسين Canthaxanthin	برتقالي	كلورفورم	٤٨٥	المشروبات منتجات الطماطم
بيكسين Bixin	برتقالي	كلورفورم	٤٧١-٥٠٣	الدهون المايونيز
كارمين Carmine	احمر	محلول امونيا	٥١٨	مشروبات كحولية
كلوروفيل Chlorophyll	اخضر	كلورفورم	٤١٢	لازيت الغذائية
كلوروفيلين Chlorophyllin	اخضر	مساء	٤٠٥	الحلوى ومنتجاتها السوائل الجيلي
Synthetic colourants المواد الملونة الصناعية				
التارتازين Tartazine	اصفر	ماء	٤٢٦	البودنج الجاف الحلوى ومنتجاتها
صن ست ١٤٢٢ Sunset ١٤٢٢	ليمونى برتقالي	ماء	٤٨٥	المشروبات الفاكهة المحفوظة الحلوى
كارموسين Carmosine	احمر مزرق	ماء	٥١٦	المشروبات الحلوى ومنتجاتها
امارانث Amaranth	احمر مزرق	ماء	٥٢٠	البودنج المشروبات الفاكهة المحفوظة الحلوى المربى
بونيكو Ponceau 4 R	قرمزى	ماء	٥٠٥	المشروبات منتجات الحلوى الجبن
ارثروسين Erythrosine	احمر فراولة	ماء	٥٢٧	المربى الحلوى ومنتجاتها
احمر ٢٢ Red 2٢	احمر مزرق	ماء	٥٣٢	الحلوى ومنتجاتها السوائل
انديجو كارمين Endigo carmine	ازرق الى	ماء	٦١٠	المشروبات الحلوى ومنتجاتها
ازرق ف Blue V	ازرق	ماء	٦٣٨	المشروبات الحلوى ومنتجاتها
بريليات ازرق Brilliant blue	ازرق	ماء	٦٣٠	المشروبات الحلوى ومنتجاتها
اخضر س Green S	اخضر	ماء	٦٣٢	الحلوى ومنتجاتها
بلنك إن Black N	بنفسجى	ماء	٥٧٠	الحلوى ومنتجاتها

جدول رقم (٧٠): المواد الملونة المصرح بها

اسم المادة	الدليل اللونى Color index	الترقيم الدولى INS	Common Name
أصفر الكركم	75300	100	Curcumin; Turmeric yellow
- ريبوفلافين		101 I	i) Riboflavin; Lactoflavin
- ريبوفلافين -٥-فوسفات		101 ii	ii) Riboflavin-5-phosphate
تارترازين	19140	102	Tartrazine; FD & C yellow #5
أصفر الكيولين	47005	104	Quinoline yellow
أصفر غروب الشمس	15985	110	Sunset yellow FCF; FD&C yellow #6
مستخلص الكوشينيل (كارمين)	75470	120	Carmines; Cochineal extract
كارمويزين (أزوربين)	14720	122	Carmoisine, Azorubine
بونسو ٤ آر بيوكوكسين	16255	124	Ponceau 4R; Cochineal red A; New Coccine
أحمر الكوشيل إيه			
أحمر ٢ جي (أزوجرائين)	18050	128	Red 2G; Azogeranine
أحمر الأليورا أيد سي	16035	129	Allura Red AC; FD & C Red #4
الديجولين، إيديجو كلومين	73015	132	Indigotine; FD & C Blue #2
الازرق اللامع	42090	133	Brilliant blue FCF; FD&C Blue #1
الكلوروفيلات:		140	Chlorophylls and Chlorophyllins:
- الكلوروفين	75810	140 I	i) Chlorophylls
- الكلوروفيلين	75815	140 ii	ii) Chlorophyllins
مركب النحاس للكلوروفيل		141	Copper complexes of chlorophylls and chlorophyllins:
والكلوروفيلين:			
- مركب النحاس للكلوروفيل		141 I	i) Copper complexes of chlorophylls
- مركب النحاس للكلوروفيلين		141 ii	ii) Copper complexes of chlorophyllins sodium and potassium salts
الأخضر الثابت	42053	143	Fast Green FCF; FD&C Green #3
	Class I	150 a	Plain caramel
	Class II	150 b	Caustic sulphite caramel
	Class III	150 c	Ammonia caramel
	Class IV	150 d	Sulphite ammonia caramel
	28440	151	Brilliant Black PN

تابع جدول رقم (٧٠): المواد الملونة المصرح بها

اسم المادة	الدليل اللونى Color index	الترقيم الدولى INS	Common Name
البلي الشيكولاته لاته اتش تي			Brown HT; Chocolate brown HT
الكاروتينات:		160 a	Carotenes:
- مخلوط الكاروتينات	75130	160 ai	i) Mixed Carotenes
- بيتا كاروتين	40800	160 aii	ii) Beta-Carotene
مستخلص اناتو (بكسين، نوربكسين)	75120	160 b	Annatto extracts (bixin, norbixin)
مستخلص بابريكا (بابريكا أوليوزين)		160 c	Paprika extract; Paprika Oleoresins
ليكوبين (جاما كاروتين)	75125	160 d	Lycopene; Gamma Carotene
بيتا أيو - ٨ - كاروتينال	40820	160 e	Beta-apo-8-Carotenal
اثيل استر ليبتا أيو - ٨ - كاروتينال	40825	160 f	Ethylester-beta-apo-8-Carotenoic acid
ليوتين		161 b	Lutein; Xanthophylls
أحمر البلجر		162	Beetroot Red (Beet Red)
- ألثوسيانين المخضر بطرق طبيعية من الفواكه والخضر		163 I	Anthocyanins
- مستخلص شلاف العنب		163 ii	Grape skin extract
كربونات الكالسيوم (تلوين سطحي/خارجي فقط)	77220	170 I	Calcium carbonate
ثاني اكسيد التيتانيوم	77891	171	Titanium dioxide
الفاكهة وعصائرها ومركزاتها ومساحيقها:			Fruit juices, concentrate, powders:
- ثمار العليق، التوتيات، الكشمش (عنب الديب)			Berries, currants (blackcurrents)
- الموالح (الحمضيات)			Citrus fruits
- ثمار وحيدة النواة مثل الكرز والخوخ والبرقوق			Drupes (cherry, plum, prunus)
- عائلة الفارون (البطيخ والشمام ومايشابه)			Melon family
- ثمر الورد البري الوردي			Rose hips (Hipberries)
- الطماطم			Tomato
- ثمار الأناناس، المالجو، الكيوي			Pineapple, mango, kiwi
الخضر وعصائرها ومساحيقها:			Vegetables as juice, powder:
- زهرة البازلاء (البسلة)			Pulses (pea flower)
- الجزر			Carrot
- الكرنب			Cabbage
- البلجر			Beet root

Spinach	- السبانخ
Nettles (Urtica)	- البايونج
Alfalfa	- البرسيم الحجازي
Yellow and red turnip	- اللفت الاصفر والاحمر
Sweet potato	- البطاطا
Capsicum varieties (Cayenne Papper)	- الفلفل بالوانه
Cereals, roasted and fermented:	الحبوب (محمصة او مخمرة)
Maize	- الذرة الصفراء
Purple corn	- الذرة الارجوانية
Rye	- الشيلم
Barley	- الشعير
Spices, herbs, flavourings:	توابل واعشاب ومنكهات
Saffron	- الزعفران
Sandelwood (red)	- خشب الصندل الاحمر
Carthamus red, yellow (Safflower)	- القرطم
Paprika	- الفلفل الاحمر (بابريكا)
Sago	- المرمرية (المريمية)
Parsley	- البقدونس
Shallots	- الكراث ابو شوشه (الانقليسي)
Violets	- البنفسج
Burdock	- البردقوش
Miscellaneous:	مصادر طبيعية متنوعة
Malt	- المولت (الشعير المنبت)
Molasses	- المولاس
Yeast	- الخميرة
Cocoa	- الكاكاو
Coffee	- البن
Egg yolk	- صفار البيض
Carob flour	- مسحوق الخروب
Liquorice	- عرقسوس
Honey	- عسل النحل
Burnt sugar	- السكر المحروق
Hibiscus	- الكركديه
Tea	- الشاي
Mate	- ماتيه
Crustacea	- قشريات مجرية
Nuts	- نقل (مكسرات)
Mushrooms	- عيش الغراب (المشروم)

وهناك أغذية ومنتجات غذائية غير مصرح بإضافة ألوان إليها وهي:

- ١- لبن سائل غير منكه.
- ٢- لبن الخض.
- ٣- لبن الفرز أو مسحوق.
- ٤- مشروب لبن الشيكولاته.
- ٥- المنتجات اللبنية المخمرة غير المنكهة وغير المطعمة بالفاكهة.
- ٦- الألبان المكثفة أو المبخرة ومسحوقها.
- ٧- القشدة مسحوقة أو مبسترة أو معقمة أو معاملة بالحرارة العالية للخفض أو مخفوقة.
- ٨- الأجبان غير المسواة غير المنكهة (مثل الجبن الأبيض، الجبن القريش وغيرها).
- ٩- جبن الشرش.
- ١٠- الفاكهة والخضراوات الطازجة وعيش الغراب.
- ١١- الفاكهة والخضراوات غير المعاملة.
- ١٢- لب وببورية ومعجون الفاكهة والخضراوات والأنواع الفاخرة من المربى والمرملاد.
- ١٣- معجون ومركزات الطماطم.
- ١٤- منتجات الفاكهة والخضراوات المخمرة.
- ١٥- منتجات الكاكاو.
- ١٦- المكونات المستخدمة في تصنيع الشيكولاته.
- ١٧- الحبوب كاملة أو مكسورة أو مبشورة.
- ١٨- الدقيق والنشا والردة.
- ١٩- الخبز والمخبوزات (فيما عدا بعض الأنواع المصرح بإضافة ألوان لها).
- ٢٠- اللحوم والدواجن غير المعاملة.
- ٢١- الأسماك والقشريات والرخويات الطازجة.
- ٢٢- البيض الطازج (مصرح فقط بإختام وتلوين القشرة الخارجية للمناسبات).

- ٢٣-منتجات البيض السائلة أو المجمدة والمجففة والمخثرة.
- ٢٤-السكر شاملا قمع السكريات الأحادية والسكريات الثنائية والمحاليل السكرية والشراب المجفف (فيما عدا سكر النبات).
- ٢٥-عسل النحل.
- ٢٦- الملح وبدائل الملح.
- ٢٧-الأعشاب والتوابل.
- ٢٨-خل النبيذ.
- ٢٩-منتجات الطماطم (فيما عدا صلصة الطماطم الحريفة والكاتشب الحريف والمنتجات المماثلة).
- ٣٠-الخميرة.
- ٣١-أغذية الرضع والأطفال والتركيبات التكميلية وتركيبات الفطام.
- ٣٢-مياه الشرب المعبأة.
- ٣٣-البن وبدائل البن والشاي والشيكلولاتة.
- ٣٤-مستخلص الشاي والشيكلوريا ومحضرات من النباتات لعمل مشروبات والتحضيرات السريعة الذوبان.
- ٣٥-زيت الطعام السائلة.
- ٣٦-حلاوة الطحينية والطحينة.
- ٣٧-حلاوة و مسحوق الفول السوداني.
- ٣٨-العسل الأسود والمولاس.
- ٣٩-العصائر الطبيعية بدون إضافات.

كما أن هناك أغذية ومنتجات غذائية يصرح بإضافة مواد ملونة محددة إليها يمكن إيضاها على النحو التالي:

المادة الغذائية	الألوان المصرح بها	أقصى تركيز مسموح بها
خبز المولت وخبز الكراميل الرجيم		طبقا لقواعد التصنيع الجيد GMP
المرجرين المسلى الصناعى	ميثازين الكاروتينات، أصفر الكركم	طبقا لقواعد التصنيع الجيد GMP
الجنب المطبوخ غير كاروتينات، بازيكا المنكه		١٠ مللجرامات / كيلوجرام طبقا لقواعد التصنيع الجيد GMP
الجنب المطبوخ المنكه ارانو	رئوفلافين فوسفات، كلورفيل الكاراميل، كاروتينات، بابريكا، احمر البنجر، انثوسيانين	١٥ مللجراما / كيلوجرام ١٥ مللجراما / كيلوجرام ٥- طبقا لقواعد التصنيع الجيد GMP
الجنب المسوى الجنب غير المسوى لانتز المنكه	انانو كاروتينات، بارريكا	٢٠ مللجراما / كيلوجرام طبقا لقواعد التصنيع الجيد GMP ٢٠ مللجراما / كيلوجرام
الخل (ماعداد خل الكاراميل النييد)	رئوفلافين ورئوفلافين كلورفيل وكلوروفيلين ومركب النحاس، الكاراميل، كاروتينات، بابريكا، احمر البنجر، انثوسيانين	٥- فوسفات طبقا لقواعد التصنيع الجيد GMP طبقا لقواعد التصنيع الجيد GMP
شراح البطاطس المجففة	وحبيبات أصفر الكركم	طبقا لقواعد التصنيع الجيد GMP
البيرة	الكاراميل	طبقا لقواعد التصنيع الجيد GMP
القشرة للبيسطرمة	الخارجية أصفر الكركم، رئوفلافين ورئوفلافين طبقا لقواعد التصنيع الجيد GMP ٥- فوسفات، مستخلص الكوشينيل	طبقا لقواعد التصنيع الجيد GMP
بطارخ السمك	رئوفلافين ورئوفلافين كلورفيل وكلوروفيلين ومركب النحاس، الكاراميل، كاروتينات، بابريكا، احمر البنجر، انثوسيانين، ثاني أكسيد ثيتالويم	٥- فوسفات، طبقا لقواعد التصنيع الجيد GMP
بدائل اللحم والسمك رئوفلافين ورئوفلافين اساسها من البرولين كلورفيل وكلوروفيلين ومركب النحاس، اللباتى	رئوفلافين ورئوفلافين ٥- فوسفات، طبقا لقواعد التصنيع الجيد GMP	طبقا لقواعد التصنيع الجيد GMP

البندر، أنثوسيانين، ثالي أكسيد ثيتانويوم
 اصفر الكركم، تارترازين، اصفر تضاف منفردة أو مجتمعة وبحيث
 الكيلولين، مستخلص الكوشينيل، احمر لاتزيد عن ١٠٠ ملليجرام /
 الايور، انديجوتين، الازرق اللامع، كيلوجراما
 الأخضر الثابت، ليكوبين، بيتا ابو ٨٠
 - كاروتينال، اثيل استر لبيتا ابو ٨٠-٠٠٠
 كاروتينال

الصفير غروب الشمس، كارموزين، تضاف منفردة أو مجتمعة بحيث
 نيتر كوكسين، البنى الشيكولاته لا تزيد عن ٥٠ ملليجرام /
 كيلوجرام لكل لون منفردا أو
 مخلوطا مع الملونات السابقة
 ١٠ ملليجرامات / كيلوجرام

سمك السلمون المدخن أناتو
 حبوب الإفطار (ميريل كاراميل (اموليا) كاروتينات، بابريكا
 الإفطار) المصنعة بالبيتق
 الحراري أو المنتشرة
 و/أو بطعم للفاكهة

٢٥ ملليجراما / كيلوجرام
 أناتو
 ريبوفلافين وريبوفلافين ٥٠٠٥٠ طبقا لقواعد التصنيع الجيد (GMP)
 بدائل الجبن:
 -جبن نباتي الدهن فوسفات، كلورفيل وكلورفيلين ومركب
 -جبن من فول النحاس، الكاراميل، كاروتينات، بابريكا،
 احمر البنجر، أنثوسيانين
 الصويا

١٥ ملليجراما / كيلوجرام
 أناتو
 خضر معبأة في الخل ريبوفلافين وريبوفلافين ٥٠-٥٠ فوسفات، طبقا لقواعد التصنيع الجيد GMP
 أو لمحلول للملح أو كلوروفيل وكلورفيلين، الكاراميل،
 الزيت والمخللات فيما كاروتينات، احمر البنجر، أنثوسيانين
 عدا الزيتون

المربي والمزملاد اصفر الكركم، ريبوفلافين وريبوفلافين طبقا لقواعد التصنيع الجيد (GMP)
 والبدايل المماثلة لها ٥-٥٠ فوسفات، كلورفيل وكلوروفيلين،
 فيما عدا الأنواع الكاراميل، كاروتينات، بابريكا، احمر
 البنجر، أنثوسيانين
 الفاخرة

مستخلص الكوشينيل، اصفر الكيلولين، ١٠٠ ملليجرام / كيلوجرام
 اصفر غروب الشمس، ليوكوكسين،
 ليكوبين، ليوتين، الاخضر الثابت
 طبقا لقواعد التصنيع الجيد (GMP)
 منتجات اللحم الكاراميل، احمر البنجر

والدواجن المستحلبة
 (مثل السوسيس
 والفرانكفورتر وباتيه
 اللحم والسجق... إلخ)

٢٠ ملليجراما / كيلوجرام
 ٢٠ ملليجراما / كيلوجرام
 اصفر الكركم
 الكاروتينات

مستخلص بابريكا
مستخلص الكوشينيل
اللانثون
أحمر الالبورا
أحمر البنجر
البرجر (بحيث لا تقل مستخلص الكوشينيل
الخضمر و/أو الحبوب
عن ٤%)

الكاراميل
طبقا لقواعد التصنيع الجيد GMP
منتجات محلاة تقدم ريبوفلافين وريبوفلافين -٥- فوسفات، طبقا لقواعد التصنيع الجيد GMP
بعد الوجبات، وغير كلورفيل وكلوروفيلين ومركب النحاس،
الواردة في بنود الكاراميل، كاروتينات، بابريكا، أحمر
أخرى (Desserts) البنجر، انثوسيانين، ثالي أكسيد
الكتيتونين

أصفر الكركم، تارترازين، أصفر تضاف هذه الألوان منفردة أو
الكتيتونين، مستخلص الكوشينيل، أحمر مجتمعة وبحيث لا يزيد عن ١٥٠
الالبورا، انديجوتين الأزرق اللامع، ملجرام / كيلوجرام
الاسود اللامع، الأخضر الثابت، ليكوبين،
ليوتن، بيتا -٨- كاروتينال، أثيل
استر لبيتا -٨- كاروتينال

أصفر غروب الشمس، كارموزين، تضاف منفردة أو مجتمعة بحيث
نيوكوكسين، البنى الشيكولاته
لا تزيد عن ٥٠ ملجرام /
كيلوجرام

اناتو
مقرمشات (سناكس) ريبوفلافين وريبوفلافين -٥- فوسفات، طبقا لقواعد التصنيع الجيد GMP
من الحبوب أو كالورفيل وكلوروفيلين، الكارميل،
البطاطس أو الأرز كاروتينات، بابريكا، أحمر البنجر،
انثوسيانين، ثالي أكسيد التيتانيوم
أصفر الكركم، مستخلص الكوشينيل

١٠٠ ملجرام / كيلوجرام للملح
١٠٠ ملجرام / كيلوجرام
للمنتفش

٢٠ ملجرام / كيلوجرام للمنتفش
١٠ ملجرام / كيلوجرام للملح
طبقا لقواعد التصنيع الجيد GMP

طبقا لقواعد التصنيع الجيد GMP

٢٠٠ ملجرام / كيلوجرام منفردة
أو مجتمعة

اناتو
المتلوجات اللببية ألوان طبيعية مصرح بها
ومساحيقها
الزبادي المطعم ألوان طبيعية مصرح بها
بالفاكهة أو المنكهة
حبوب الإفطار مستخلص الكوشينيل، أحمر البنجر، ٢٠٠ ملجرام / كيلوجرام منفردة
(سبر بال الإفطار) انثوسيانين
بطعم الفواكه (مصنعة)
بطرق أخرى

حبوب	الافطار ريبوفلافين وريبوفلافين ٥٠ - فوسفات، طبقا لقواعد التصنيع الجيد (GMP)
(سيربال	الافطار) كلوروفيل و كلوروفيلين ومركب
خلاف ما سبق	النحاس، الكاراميل، كاروتينات، بابريكا، أحمر البنجر، انثوسيانين، ثاني أكسيد
	التيتانيوم
الحلوى	الجافة ريبوفلافين وريبوفلافين ٥٠ فوسفات، طبقا لقواعد التصنيع الجيد (GMP)
و الحلوى	السكرية كلوروفيل و كلوروفيلين، الكاراميل،
و اللبان	كاروتينات، بابريكا، أحمر البنجر، أنثوسيانين، ثاني أكسيد التيتانيوم
	أصفر الكركم، تارترازين، أصفر تضاف هذه الألوان منفردة أو
	الكتولون، مستخلص الكوشنيل، أحمر مجتمعة وبحيث لا يزيد عن ٣٠٠
	الاليورا، انديجوتين الأزرق اللامع مليجرام / كيلو جرام
	والأسود اللامع، الأخضر الثابت،
	ليكوبين، ليوتن، بيتا - ٨
	كاروتينال، إثيل استر لبيتا ٨٠ -
	كاروتينال
	أصفر غروب الشمس، كارموزين، تضاف منفردة أو مجتمعة بحيث
	نيوكوسين، البنى الشيكولاته لا تزيد عن ٥٠ مليجرام /
	كيلو جرام
	٢٠ مليجرام / كيلو جرام بغرض
	الزخرفة والتغطية فقط
	طبقا لقواعد التصنيع الجيد (GMP)
المكرونة	و المنتجات ألوان طبيعية مصرح بها
المماثلة	
الأرز	كربونات الكالسيوم
	طبقا لقواعد التصنيع الجيد (GMP)
	وذلك بغرض التبييض
	طبقا لقواعد التصنيع الجيد (GMP)
	طبقا لقواعد التصنيع الجيد (GMP)
	من اللبن
	لمنتجات لمصنعة من ألوان طبيعية مصرح بها
	للتدقيق (مثل الفطائر،
	الكيك ومنتجات المماثلة)
المثلوجات	المائية ريبوفلافين وريبوفلافين ٥٠ - فوسفات طبقا لقواعد التصنيع الجيد (GMP)
ومساحيقها	كلوروفيل و كلوروفيلين ومركب النحاس، الكاراميل، كاروتينات، بابريكا، أحمر البنجر، انثوسيانين، ثاني أكسيد التيتانيوم
	أصفر الكركم، تارترازين، أصفر تضاف هذه الألوان منفردة أو
	الكتولون، مستخلص الكوشنيل، أحمر مجتمعة وبحيث لا يزيد عن ١٥٠
	الاليورا، انديجوتين والأزرق اللامع، مليجرام / كيلو جرام
	الاسود اللامع، الأخضر الثابت، ليكوبين،
	ليوتن، بيتا - ٨٠ - كاروتينال، إثيل

نيوكوكسين، البلى الشيكولاته لا تزيد عن ٥٠ ميجراما / كيلوجرام
المستردة والمايونيز ريبوفلافين وريبوفلافين ٥ - فوسفات طبقا لقواعد التصنيع الجيد (GMP)
كلوروفيل وكلورفيلين ومركب النحاس،
الكاراميل، كاروتينات، بابريكا، أحمر
البنجر، انثوسيانين، ثاني أكسيد التيتانيوم
أصفر الكركم، تارترازين، أصفر تضاف هذه الألوان منفردة أو
الكتولين، مستخلص الكوشنيل، أحمر مجتمعة وبحيث لا يزيد عن ١٥٠
الليورا، انديجوتين، الأزرق اللامع، مليجرام / كيلوجرام
الأسود اللامع، الأخضر الثابت،
ليكوبين، ليوتن، بيتا أبو ٨- كاروتينال،
ثي استر ليبتا ٨-٨- كاروتينال
أصفر غروب الشمس، كاروموزين، تضاف منفردة أو مجتمعة بحيث لا
نيوكوكسين، البلى الشيكولاته لا تزيد عن ٥٠ ميجراما / كيلوجرام
طبقا لقواعد التصنيع الجيد (GMP) شراب
الفاكهة للون الطبيعية مصرح بها
الطبيعي وعصائر
الفاكهة بإضافات
نكتار الخضروات ريبوفلافين وريبوفلافين ٥ - فوسفات طبقا لقواعد التصنيع الجيد (GMP)
كلوروفيل وكلورفيلين ومركب النحاس،
الكاراميل، كاروتينات، بابريكا، أحمر
البنجر، انثوسيانين
المشروبات: ريبوفلافين وريبوفلافين ٥ - فوسفات طبقا لقواعد التصنيع الجيد (GMP)
١-مشروبات غير كلوروفيل وكلورفيلين ومركب النحاس،
كحولية منكهة لاسهام الكاراميل، كاروتينات، بابريكا، أحمر
الماء (مثل المشروبات البنجر، انثوسيانين، ثاني أكسيد التيتانيوم
الغازية وغير الغازية،
المشروبات السكرية،
المشروبات منخفضة
السمرات ومشروبات
الرياضيين (الخ)
٢- مشروبات الكولا الكاراميل
الغازية
٣-الشراب الصناعي أصفر الكركم، تارترازين، أصفر تضاف هذه الألوان منفردة أو
.. يراعى أن تكون الكيتولين، مستخلص الكوشنيل، أحمر مجتمعة وبحيث لا يزيد عن ١٠٠
تركيزات الملوثات بعد الليورا، الديدجوتين، الأزرق اللامع، مليجرام / كيلوجرام
التخفيف طبقا لما هو الأسود اللامع، الأخضر الثابت،
ليكوبين، ليوتن، بيتا أبو ٨- كاروتينال،
موضح

٤-مباحث
المشروبات - يراعى
ان تكون تركيزات
الملونات بعد
التحضير طبقا لما هو
موضح

اصفر غروب الشمس، كارموزين، تصاف منفردة أو مجتمعة لا تزيد
نيوكوكسين، البنى الشكولاته عن ٥٠ ملجرام / كيلوجرام
ريبوفلافين وريبوفلافين -٥- فوسفات طبقا لقواعد التصنيع الجيد GMP
كلوروفيل وكلوروفيلين ومركب النحاس،
الكاراميل، كاروتينات، بابريكا، أحمر
البنجر، انثوسيانين، ثالي أكسيد التيتانيوم
اصفر الكركم، تارترازين، اصفر تصاف هذه الألوان منفردة أو
الكتولين، مستخلص الكوشنيل، أحمر مجتمعة وبحيث لا يزيد عن ١٠٠
الالبورا، انديجوتين، الأزرق اللامع، ملجرام / كيلوجرام
الأسود اللامع، الأخضر الثابت،
ليكوبين، ليوتن، بيتا -ابو- ٨-كاروتينال،
اثي استر لبيتا -ابو- ٨-كاروتينال

اصفر غروب الشمس، كاموزين، تصاف منفردة أو مجتمعة لا تزيد
نيوكوكسين، البنى الشكولاته عن ٥٠ ملجرام / كيلوجرام
ريبوفلافين وريبوفلافين -٥- فوسفات طبقا لقواعد التصنيع الجيد GMP
كلوروفيل وكلوروفيلين ومركب النحاس،
الكاراميل، كاروتينات، بابريكا، أحمر
البنجر، انثوسيانين، ثالي أكسيد التيتانيوم
اصفر الكركم، تارترازين، اصفر تصاف هذه الألوان منفردة
الكتولين، مستخلص الكوشنيل، أحمر مجتمعة وبحيث لا يزيد عن
الالبورا، انديجوتين، الأزرق اللامع، ٣٠٠ ملجرام / كيلوجرام
الأسود اللامع، الأخضر الثابت،
ليكوبين، ليوتن، بيتا -ابو- ٨-كاروتينال،
اثي استر لبيتا -ابو- ٨-كاروتينال

اصفر غروب الشمس، كارموزين، تصاف منفردة أو مجتمعة بحيث
نيوكوكسين، البنى الشكولاته لا تزيد عن ٥٠ ملجرام / كيلوجرام
الأغذية ريبوفلافين وريبوفلافين -٥- فوسفات طبقا لقواعد التصنيع الجيد GMP
خاصة للتحكم في كلوروفيل وكلوروفيلين ومركب النحاس،
الوزن أو الاستعمال الكاراميل، كاروتينات، بابريكا، أحمر
تحت الإشراف الطبى البنجر، انثوسيانين، ثالي أكسيد التيتانيوم
اصفر الكركم، تارترازين، اصفر تصاف هذه الألوان منفردة أو
الكتولين، مستخلص الكوشنيل، أحمر مجتمعة وبحيث لا يزيد عن ٥٠

الالبورا، اندمج نند، الأزرق، اللامع، ملجأ اما / كلة جرام
 الأسود، اللامع، الأخضر، القاتل،
 ليكو بين، لوبن، بيا ابو ٨ كاز، نندال،
 اثي استر لنبا ابو ٨ كاز، نندال.

تركيبات الأغذية اصغر غروب الشمس، كاز موزين، بضا، منفردة أو مجمعة بحيث
 خاصة للحكم في نيو كوكسين، الذي الشدة ١٥٠
 الوزن أو للاستعمال
 تحت الإشراف الطبي

ريبوفلافين وريبوفلافين ٥ فوسفات، ملجأ اما / كلة جرام، (IMI)
 كلوروفيل وكلوروفيلين، مركب النحاس،
 الكاراميل، كاز، نينبات، يابريك، احمر
 البنجر، انتوسيانين، ثاني أكسيد النيتروجين،
 اصفر الكركم، نازترارين، اصفر
 الكينولين، مستخلص الكوشين، احمر
 الالبورا، اندمج نند، الأزرق، اللامع،
 الأسود، اللامع، الأخضر، القاتل،
 ليكو بين، لوبن، بيا ابو ٨ كاز، نندال،
 اثي استر لنبا ابو ٨ كاز، نندال

الكريز
 والملبأ احمر البنجر، انتوسيانين
 ٢٠ ملجأ اما / كلة جرام
 ملجأ اما / كلة جرام، (IMI)

الكوشينلا، احمر الالبورا
 بضا، هذه الألوان منفردة أو
 مجمعة، بحيث لا يزيد عن ١٥٠
 ملجأ اما / كلة جرام
 بضا، منفردة أو
 لا يزيد عن ٥٠ ملجأ اما / كلة جرام

كار موزين، يوكوكسين
 مشروبات كحولية يصروح باستخدام الملونات المذكورة في ملجأ اما / كلة جرام، (IMI)
 فيما عدا البيرة جدول رقم
 الحاصلات الملونات

منتجات تستخدم بمرضى ريبوفلافين وريبوفلافين ٥ فوسفات، ملجأ اما / كلة جرام، (IMI)
 الحشو والتغطية، لثريين كلوروفيل وكلوروفيلين، مركب النحاس،
 الحلوى ومنتجات الكاراميل، كاز، نينبات، يابريك، احمر
 المخازن، Toppings، البنجر، انتوسيانين، ثاني أكسيد النيتروجين،
 Fillings, Coatings
 Decorations

اصفر الكركم، نازترارين، اصفر بضا، هذه الألوان منفردة أو
 الكينولين، مستخلص الكوشين، احمر مجمعة، بحيث لا يزيد عن ٥٠٠
 الالبورا، اندمج نند، الأزرق، اللامع، ملجأ اما / كلة جرام
 الأسود، اللامع، الأخضر، القاتل،
 ليكو بين، لوبن، بيا ابو ٨ كاز، نندال

ائي استر ليبتا -ابو- ٨- كاروتينال
 اصفر غروب الشمس، كارموزين، تضاف منفردة أو مجتمعة لا تزيد
 نيوكوكسين، البنى الشكولاته
 عن ٥٠ ملجراما / كيلوجرام
 ٢٠ ملجراما / كيلوجرام
 اناتو
 الجيلي، الكريم كراميل ريوفلافين وريوفلافين -٥- فوسفات طبقا لقواعد التصنيع الجيد GMP
 ليس أساسه اللبن كلوروفيل وكلوروفيلين ومركب النحاس،
 والبودنج والمنتجات الكاراميل، كاروتينات، بابريكا، أحمر
 البنجر، انثوسيانين، ثالي أكسيد التيتانيوم
 المماثلة الخ.
 اصفر الكركم، تارترازين، اصفر تضاف هذه الألوان منفردة أو
 الكينولين، مستخلص الكوشنيل، أحمر مجتمعة وبحيث لا يزيد عن ١٥٠
 الألبورا، انديجوثين، الأزرق اللامع، ملجراما / كيلوجرام
 الأسود اللامع، الأخضر الثابت،
 ليكوبين، ليوتن، بيتا -ابو- ٨- كاروتينال،
 ائي استر ليبتا -ابو- ٨- كاروتينال
 اصفر غروب الشمس، كارموزين، تضاف منفردة أو مجتمعة لا تزيد
 نيوكوكسين، البنى الشكولاته
 عن ٥٠ ملجراما / كيلوجرام
 ١٠ ملجرام / كيلوجرام

الحموضة فى الأغذية

Food Acidity

هناك مصطلحان متلازمان فى تحليل الأغذية هما رقم الحموضة الـ pH والحموضة الكلية titratable acidity وكلاهما يقدر بطريقة مختلفة عن الآخر، رقم الحموضة يقدر بواسطة جهاز pH meter بينما الحموضة الكلية تقدر بعملية المعايرة بواسطة محلول قلوى معلوم التركيز العيارى.

وجدير بالذكر فإن الأحماض العضوية تؤثر بدرجة ملحوظة على نكهة الأغذية Food flavor والجودة Quality. وتتأين هذه الأحماض جزئياً وبالتالي تتأثر خواص الغذاء نتيجة هذه الأيونات، كما أن الحموضة بالأغذية تؤدي إلى تقليل درجة الحلاوة Sweetness مع زيادة الحموضة بها وبالتالي تسؤدى على التأثير على درجة تقبلها Palatability، كذلك تؤثر الحموضة على القيمة الغذائية وتلعب دوراً مهماً فى المحافظة على التوازن بين الحمض والقاعدة بالجسم.

وجدير بالذكر فإن رقم الحموضة الـ pH ونسبة الحموضة الكلية تؤثر على جودة منتجات الفاكهة حيث يتحكم الـ pH فى عملية تكوين الجيل أو فى القوة الجيلية كذلك يؤثر فى ترسيب الكازين فى المنتجات اللبنية.

كما تدل نسبة الحموضة ونوعيتها على حدوث فساد فى منتجات الطماطم واللبن والبيرة ومنتجات الأسماك المعلبة والمنتجات المتخمرة، كما لوحظ أن وجود حمض الجلاكتورنيك فى منتجات الفاكهة يدل على حدوث تعفن فطرى، كما أن وجود الأحماض الدهنية الحرة فى الزيوت والدهون ومنتجاتها يدل على حدوث تحلل جليسيريدى بفعل إنزيمات الليباز، كما تتجمع الأحماض العضوية أثناء تحميص البن والفول السودانى وغيرها نتيجة عملية الهدم الحرارى.

وتختلف نسبة الحموضة بين المواد الغذائية المختلفة حيث تصل بين ٠,٢ - ٠,٣% فى التفاح، ٢% فى الكرز و إلى أكثر من ٦% فى الليمون بينما تنخفض نسبة الحموضة فى منتجات الأسماك.

ويمسود حمض الستريك فى الخضراوات و الفاكهة عدا التفاح فيحتوى على حامض الماليك بينما يسود حمض اللاكتيك فى اللحوم و الدواجن و الأسماك و الألبان و حمض الطرطريك فى العنب و حمض الخليك فى الخل.

وتقدر الحموضة الكلية Total titratable acidity عن طريق تنقيط عينة المادة الغذائية مباشرة (مستخلص مائى) مع محلول معلوم التركيز العياري من أيروكسيد الصوديوم فى وجود دليل فينول فتالين أو دليل بروثيمول بلو لتحديد نقطة التعادل، و تحسب عدد المكافئات من الفلوى اللازم للمعايرة ثم تضرب فى الوزن المكافئ للحمض السائد لحساب كمية الحموضة التى تتسبب الى وزنه العينة الغذائية لتقدير النسبة المئوية للحموضة.

وفى حالة العينات الغذائية الملونة مثل الفراولة و الكرز و البنجر فقد اقترح استخدام أدلة معينة لتحديد نقطة التعادل مثل:

١- دلائل الفلورسينت مثل دليل داى كلوريد فلورسين.

٢- دليل أيوسين ج.

٣- دلائل مختلطة.

ويوضح الجدول رقم (٧١، ٧٢) نسب أحماض الماليك و الستريك و الحموضة الكلية فى بعض الخضراوات و الفاكهة.

جدول (٧١): نسب أحماض المالك والستريك والحموضة الكلية بالفواكه

نوع الفاكهة	حامض الستريك (%)	حامض المالك (%)	الحموضة الكلية معبرا عنها في صورة الحامض السائد (%)
التفاح	٠,٠٣	١,٠٢	١,٠٥
المشمش	١,٠٦	٠,٣٣	١,٣٧
الموز	٠,١٥	٠,٥٠	٠,٦٦
الكريز	—	١,٤٥	١,٤٥
الجريب فروت	١,٣٣	٠,٠٨	١,٤١
عصير العنب	٠,٠٢	٠,٣١	١,٤٤
عصير الليمون	٦,٠٨	٠,٢٩	٦,٣٦
البرتقال	٠,٩٢	٠,١٨	١,٠٩
الكمثرى	٠,٤٢	٠,١٦	٠,٥٧
الخوخ	٠,٠٥	٠,٦٩	٠,٧٤
الأناناس	٠,٧٧	٠,١٢	٠,٨٨
البرقوق	—	١,٤٤	١,٤٤
التوت الأسود	٠,٨١	٠,٠٥	٠,٨٦
الفراولة	١,٠٨	٠,١٦	١,٢٣

المصدر: Joslyn (1970)

جدول (٧٢): نسبة أحماض المالئك و السدوئك و الحمضوية المالئك و الحامض اوكسالات

نوع الخضراوات	حامض المالئك (%)	حامض السدوئك (%)	الحموضه الكليه معبرا عنها في صورة الحامض المالئك (%)
الخرفشوف	٠,١٧	٠,١٠	٠,٢٦
الأسباز اجاس	٠,١٠	٠,١١	٠,٢٢
بنجر السلاطة		٠,١١	٠,١١
العامسوليا الخضراء	٠,١٣	٠,٠٣	٠,١٦
كرنب البروكولى	٠,١٢	٠,٢١	٠,٣٢
الثريد	٠,١٠	٠,١٤	٠,٢٤
الحزر	٠,٢٤	٠,٠٩	٠,٣٣
العرنبيل	٠,٣٩	٠,٢١	٠,٦١
الكرات Celery	٠,١٧	٠,٠١	٠,١٨
الخيار	٠,٢٤	٠,٠١	٠,٢٥
الباذنجان	٠,١٧		٠,١٧
الخس Lettuce	٠,١٧	٠,٠٢	٠,١٩
عش الغراب المشروم	٠,١٤		٠,١٤
البامبا	٠,١٢	٠,٠٢	٠,١٤
البصل	٠,١٧	٠,٠٢	٠,١٩
البسلة	٠,٠٨	٠,١١	٠,١٩
البطاطس البيضاء		٠,٥١	٠,٥١
البطاطا		٠,٠٧	٠,٠٧
الكوسة (الفرح)	٠,٣٢	٠,٠٤	٠,٣٦
الطماطم	٠,٠٥	٠,٤٧	٠,٥٢

المصدر : Joslyn (1970)

الأغذية بتركيبها الكيميائي تحتوي على مجموعة متباينة من الأحماض العضوية تتمثل في أحماض دورة كريس krebs cycle acids، الأحماض الدهنية fatty acids، الأحماض الأمينية amino acids ونظريا فإن هذه الأحماض تسهم في الحموضة التلقطية titratable acidity كما أن عملية المعايرة لا تفرق بين نوعية هذه الأحماض طالما أن كل منها يحتوى على مجموعة كربوكسيل Coo ، ولهذا فإن الحموضة التلقطية تعبر عن الحموضة الفعلية أو السائدة فى العينة predominant acid وفى بعض الحالات فإن هناك نوعين من الأحماض العضوية توجد بتركيزات عالية بالنسبة لبقية الأحماض الموجودة بالمادة الغذائية، حيث إن حمض الماليك malic acid يسود فى مرحلة ما قبل النضج فى العنب بينما يسود حمض الطرطريك tartaric acid فى مرحلة النضج، كذلك فإن حمض الماليك وحمض الستريك يتبادلان السيادة فى وجودهما فى مراحل النضج للكمثرى، وتجدر الإشارة إلى أن الأوزان المكافئة للأحماض الغذائية فى مراحل النضج تكون متساوية، ولذا فإن نسبة الحموضة لا تتأثر فعليا سواء بوجود نوعى الحامض فى مراحل النضج أو بانعدام وجود الحمض الأقل تركيزا، لأن نسبة الحموضة تعتمد على أساس وجود نسبة الحمض العضوى السائد (الطرطريك فى حالة العنب والستريك فى حالة الكمثرى مثلا). كما أن درجة النضج يمكن أن تحدد بتقدير نسبة درجة التركيز بالبركس إلى الحموضة Brix / acid ratio وعلى هذا فإن نكهة وجودة المنتج الغذائى لا يعزى فقط إلى نسبة الحموضة. وكذلك فإن نسبة البركس إلى الحامض تتأثر بعدة عوامل مثل عمليات الزراعة horticultural practices والمناخ Climate والصنف أو النوع Variety.

ويوضح الجدول رقم (٧٣) التركيب الكيميائي لنوعية الأحماض العضوية السائدة وتركيز السكر لأهم أصناف الفاكهة في مرحلة النضج.

جدول رقم (٧٣): التركيب الكيميائي للأحماض العضوية السائدة وتركيز السكر لأهم أصناف الفاكهة

<i>Fruit</i>	<i>Principal acid</i>	<i>Typical per-Cent acid</i>	<i>Typical °Brix</i>
Apples	Malic	0.27-1.02	9.12-13.5
Bananas	Malic/citric (3:1)	0.25	16.5-19.5
Cherries	Malic	0.47-1.86	13.4-18.0
Cranberries	Citric	0.9-1.36	
	Malic	0.70-0.98	12.9-14.2
Grapefruit	Citric	0.64-2.10	7-10
Grapes	Tartaric/malic (3:2)	0.84-1.16	13.3-14.4
Lemons	Citric	4.2-8.33	7.1-11.9
Limes	Citric	4.9-8.3	8.3-14.1
Oranges	Citric	0.68-1.20	9-14
Peaches	Citric	1-2	11.8-12.3
Pears	Malic/citric	0.24-0.45	11-12.3
Pineapples	Citric	0.78-0.84	12.3-16.8
Raspberries	Citric	1.57-2.23	9-11.1
Strawberries	Citric	0.95-1.18	8-10.1
Tomatoes	Citric	0.2-0.6	4

المصدر: (Suzanne 1998)

الحسابات والتحويلات الخاصة بتفاعلات المعايرة والتعادل

وحدات التركيز Concentration units

عند إجراء التقدير الكمي للمكونات المختلفة في المواد الغذائية يجب أن تحضر محاليل الجواهر الكشافة المستخدمة في التقدير بتركيزات محددة ومعلومة، كما يجب إجراء التخفيف المناسب للمدى الذي تجرى فيه التجربة أو القياس.

وتوجد وحدات مختلفة للتعبير عن التركيز يمكن توضيحها كما في الجدول رقم (٧٤) حيث يوضح وحدة التركيز والاختصار العلمي له وتعريفه والمعادلة الحسابية له.

ويعتمد محلل الأغذية على استخدام التركيز المئوي percentage وكذلك التركيز العياري Normality والتركيز المولر Molarity من أكثر الاصطلاحات العلمية المستخدمة في التعبير عن وحدة التركيز للمحاليل المستخدمة في تحليل الأغذية. وعلى ذلك يجب أن يكون ملماً بعمليات التحويل من وحدة إلى أخرى.

وتعكس وحدة التركيز المولر (M) Molarity الكمية بالمول من المادة المذابة في اللتر من المحلول بينما وحدة التركيز العياري Normality تعكس الكمية بالمكافؤ من المادة المذابة في اللتر من المحلول.

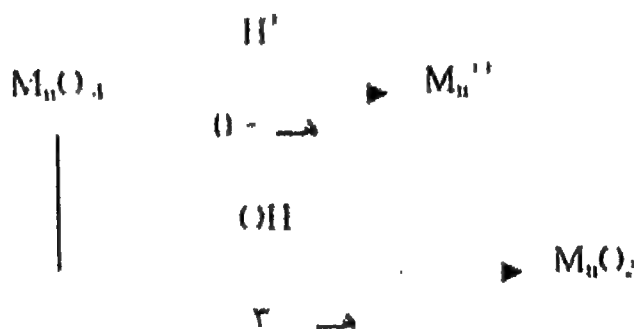
وهناك علاقة بين التركيز المولر والتركيز العياري توضحها المعادلة التالية:

$$١ \text{ مولر} = \text{هـ عياري}$$

جدول (N2): المصطلحات المستخدمة للتعبير عن التركيز في المحاليل

Unit	Symbol	Definition	Relationship
Molarity	M	Number of moles of solute per liter of solution	$M = \frac{\text{moles}}{\text{liter}}$
Normality	N	Number of equivalents of solute per liter of solution	$N = \frac{\text{equivalents}}{\text{liter}}$
Percent by weight (parts per hundred)	wt %	Ratio of weight of solute to weight of solute plus weight of solvent $\times 100$	$wt \% = \frac{wt \text{ solute} \times 100}{\text{total wt}}$
	wt/vol%	Ratio of weight of solute to total volume $\times 100$	$wt\% = \frac{wt \text{ solute} \times 100}{\text{total volume}}$
Percent by volume	vol%	Ratio of volume of solute to total volume	$vol\% = \frac{vol \text{ solute} \times 100}{\text{total volume}}$
Parts per million	ppm	Ratio of solute (wt or vol) to total wt or vol $\times 1,000,000$	$ppm = \frac{mg \text{ solute}}{kg \text{ solution}}$ or = $\frac{mg \text{ solute}}{g \text{ solution}}$ or = $\frac{mg \text{ solute}}{\text{liters solution}}$ or = $\frac{ng \text{ solute}}{ml \text{ solution}}$
Parts per billion	ppb	Ratio of solute (wt or vol) to total wt or vol $\times 1,000,000,000$	$ppb = \frac{ng \text{ solute}}{\text{liters solution}}$ or = $\frac{ng \text{ solute}}{kg}$ or = $\frac{fg \text{ solute}}{ml}$ or = $\frac{fg \text{ solute}}{g}$

الذى سوف يجرى فيه التفاعل هل يتم تفاعل الأكسدة والاختزال فى وسط حامضى أم وسط قلوئى مثال ذلك بر منجنات البوتاسيوم فى الوسط الحامضى تختزل إلى أبون منجنوز ويكون التغير فى رقم التأكسد هو ٥ وفى حالة الوسط القلوئى تختزل البر منجنات إلى يانى أكسيد منجنيز ويكون التغير فى رقم التأكسد هو ٣ .



وفى حالة حمض الأكسالبك H_2O_2 فإنه عند تفاعله تفاعل حموضة وقلوية فإن قيمة H^+ أو OH^- وعند تفاعله تفاعل أكسدة واختزال فإن قيمة H^+ فقط.

وهناك بعض القواعد فى حساب قيمة رقم التأكسد فى بعض الحالات وهى:

- ١ رقم تأكسد العنصر فى الحالة النقية صفر .
- ٢ رقم تأكسد الأيون سحنه .
- ٣ رقم تأكسد الجزيء أو المركب صفر .
- ٤ رقم تأكسد الهالوجينات - ١ .
- ٥ رقم تأكسد الصوديوم أو البوتاسيوم + ١ .
- ٦ رقم تأكسد الكبريت فى أملاحه - ٢ .
- ٧ رقم تأكسد الهيدروجين - ١ .
- ٨ رقم تأكسد الأيدورجين فى الهيدرات - ١ .
- ٩ رقم تأكسد الأكسوجين - ٢ .
- ١٠ رقم تأكسد الأكسوجين فى حاله فوق الأكسيد - ١ .

وتتلخص العلاقات فى هذا المجال فيما يلى:

$$\frac{\text{الوزن الجزيئى}}{\text{هـ}} = \text{الوزن المكافئ}$$

$$1 \text{ مولر} = \text{هـ مكافئ}$$

$$1 \text{ مولر} = \text{هـ عيارى}$$

$$\text{الكمية المذابة بالمول} = \text{حجم المحلول (لتر)} \times \text{التركيز لمولر}$$

$$\text{الكمية المذابة بالمكافئ} = \text{حجم المحلول (لتر)} \times \text{التركيز العيارى}$$

$$\text{الوزن بالجرام} = \text{الكمية بالمكافئ} \times \text{الوزن المكافئ}$$

فى اى تفاعل الكمية بالمكافئات من المادة (ا) = الكمية بالمكافئات من المادة (ب)

كما تستخدم مواد قياسية لتقدير قوة أو عيارية المحاليل المختلفة المستخدمة فى التحليل ويشترط فى هذه المواد ما يلى:

١- أن تكون معروفة التركيب البلورى والرمز الجزيئى.

٢- لا تتزهر أى لا تفقد جزئيات ماء.

٣- لا تتميع أى لا تمتص رطوبة من الجو.

٤- يفضل وزنها المكافئ الكبير لتلافى مصادر الخطأ.

٥- نقية وخالية من الشوائب.

وتقدر كمية والتركيز المئوى للحموضة الكلية فى الأغذية ومنتجاتها على أساس تقدير كمية الأحماض العضوية فى العينة الغذائية مقدرة على أساس أشهر هذه الأحماض فى المادة الغذائية المختبرة وتجرى عملية التقدير بواسطة عملية معايرة وزنة من العينة فى وسط مائى بتقطيع محلول قلوى معلوم التركيز (ايدروكسيد صوديوم ٠,١ع) وتحسب النسبة المئوية للحموضة من المعادلة التالية:

$$\% \text{ للحموضة} = \frac{\text{ح} \times \text{ع} \times \text{م} \times ١٠٠}{\text{وزن العينة} \times ١٠٠٠}$$

حيث:

- ح حجم القلوى اللازم لعملية المعايرة الكاملة.
ع لتركيز العيارى للمحلول القلوى.
م الوزن المكافئ لأشهر الأحماض العضوية فى العينة الغذائية المختبرة.
والجدول رقم (٧٥) توضح الوزن الجزيئى والوزن المكافئ للأحماض العضوية الغذائية الشائعة.

جدول رقم (٧٥): الأوزان الجزيئية والمكافئة للأحماض العضوية الغذائية الشائعة

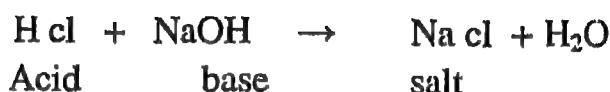
Acid	Chemical formula	Molecular weight	Equivalents per mole	Equivalent weight
Citric (anhydrous)	$\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)$	192.12	3	64.04
Citric (hydrous)	$\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$	210.14	3	70.05
Acetic	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	60.06	1	60.05
Lactic	$\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$	90.08	1	90.08
Malic	$\text{H}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$	134.09	2	67.05
Oxalic	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	90.04	2	45.02
Tartaric	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$	150.09	2	75.05
Ascorbic	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	176.12	2	88.06
Hydrochloric	HCl	36.47	1	36.47
Sulfuric	H_2SO_4	98.08	2	49.04
Phosphoric	H_3PO_4	98.00	3	32.67
Potassium acid phthalate	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	204.22	1	204.22

رقم الحموضة pH تعتمد نظرية Lowry , Bonsted فى عمليات التعادل على الاصطلاحات التالية:

الحامض acid وهو المركب المعطى للبروتونات، وفى النظم الغذائية فإن البروتون المعطى هو أيون الهيدروجين.

القاعدة base وهى المركب المستقبل للبروتون.

التعادل Neutrnlization عبارة عن التفاعل بين حامض مع قاعدة لتكوين ملح ويمثلها على سبيل المثال المعادلة التالية:



وتكون الأحماض عند تأينها ما يعرف بـ hydrated protons
تسمى أيونات الهيدرونيوم hydronium ions (H_3O^+) بينما تكون القواعد
أيونات هيدروكسيل hydroxyl ions (OH^-) في المحاليل المائية.



وعند أي درجة حرارة فإن لتركيز المولارى molar
concentration لكل من أيونات H_3O^+ ، OH^- يكون ثابتاً يعرف بثابت
التفكك للماء K_w .

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w$$

ويتأثر قيمة الـ K_w بدرجات الحرارة حيث تكون عند رقم ٢٥ م
مساوية 1.0×10^{-14} بينما تكون مساوية 5.8×10^{-14} عند درجة
١٠٠ م.

وفى حالة الماء النقى (الوسط المتعادل) فإن تركيز أيونات
الايدروجين والهيدروكسيل عند درجة ٢٥ م يكون متساوياً ويقدر بـ 1.0×10^{-7}
، وإذا أضيف إلى الماء النقى بضع من حامض فإن تركيز أيونات
الهيدرونيوم سوف تزداد وعلى ذلك فإن قيمة K_w تظل ثابتة نظراً لأن
تركيز أيونات الهيدروكسيل سوف تقل ونفس الظاهرة يمكن ملاحظتها عند
إضافة قاعدة إلى الماء النقى أيضاً.

ويوضح الجدول رقم (٧٦) تركيزات أيونات الهيدرونيوم
والهيدروكسيل فى الأغذية عند درجة ٢٥ م.

ويعبر رقم الحموضة الـ pH عن اللوغاريتم السالب لتركيز أيونات
الايدروجين معبراً عنه فى صورة جزيء / مول فى اللتر، وعلى ذلك فإنه
عندما يكون تركيز أيونات الهيدرونيوم 1.0×10^{-7} يكون رقم الـ pH
يساوى ٦، كما أن تركيز أيونات الايدروكسيل يعبر عنها بـ POH.

ويوضح الجدول رقم (٧٧) العلاقة بين تركيز أيونات الأيدروجين وقيم الـ pH، تركيز أيونات الأيدروكسيل ورقم P(OH) عند درجة ٢٥م.

حساب قيمة الـ pH لمحلول عينة غذائية:

إذا علمنا أن تركيز أيونات الأيدروجين لمستخلص الكولا هو 2.24×10^{-3} ، فما هو قيمة الـ pH.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\text{Log} [H^+] \\ &= -\text{Log } 2.24 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

$$\text{Log } 2.24 = 0.350$$

$$\text{Log } 10^{-3} = -3$$

$$\text{pH} = 0.350 + (-3) = -2.65$$

$$\text{pH} = 2.65$$

جدول رقم (٧٦): تركيزات أيونات الهيدرونيوم والأيديروكسيل في الأغذية على درجة ٢٥م

Food	$[H^+]^l$	$[OH]^-l$	K_w
Cola	2.24×10^{-3}	4.66×10^{-12}	1×10^{-14}
Grape juice	5.62×10^{-4}	1.78×10^{-11}	1×10^{-14}
Seventlp	3.55×10^{-4}	2.82×10^{-11}	1×10^{-14}
Schitz beer	7.95×10^{-5}	1.26×10^{-10}	1×10^{-14}
Pure water	1.00×10^{-7}	1.00×10^{-7}	1×10^{-14}
Tap water	4.78×10^{-9}	2.09×10^{-6}	1×10^{-14}
Milk of magnesia	7.94×10^{-11}	1.26×10^{-4}	1×10^{-14}

جدول رقم (٧٧): العلاقة بين تركيز الأيدروجين والهيدروكسيل وقيم الـ pH، الـ pOH

$[H^+]^I$	pH	$[OH^-]^I$	pOH
1×10^0	0	1×10^{-14}	14
10^{-1}	1	10^{-13}	13
10^{-2}	2	10^{-12}	12
10^{-3}	3	10^{-11}	11
10^{-4}	4	10^{-10}	10
10^{-5}	5	10^{-9}	9
10^{-6}	6	10^{-8}	8
10^{-7}	7	10^{-7}	7
10^{-8}	8	10^{-6}	6
10^{-9}	9	10^{-5}	5
10^{-10}	10	10^{-4}	4
10^{-11}	11	10^{-3}	3
10^{-12}	12	10^{-2}	2
10^{-13}	13	10^{-1}	1
10^{-14}	14	10^0	0

حساب تركيز أيونات الأيدروجين بمعلومية قيمة الـ pH:

إذا علمت أن مستخلصاً غذائياً قيمة الـ pH له هي ٤,٣ فما هو تركيز أيونات الأيدروجين.

$$pH = -\text{Log} [H^+]$$

$$4.30 = -\text{Log} [H^+]$$

$$-4.30 = \text{Log} [H^+]$$

يكمل المعكوس الرقمى الذى يكمل الرقم الصحيح التالى (وفى هذه الحالة يكون الرقم التالى هو 5).

$$-4.30 = 0.7 - 5$$

$$\text{antilog } 0.7 = 5$$

$$\text{antilog } 5 = 10^{-5}$$

تركيز أيونات الأيدروجين $[H^+] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$

وبتضح أن قيمة الـ pH هي قيمة لو غارتمية وليست قيمة رياضية أو حسابية ولذا فإن أى تغير مقدار ه وحدة واحدة فى رقم الـ pH يقابله تغير مقدار ه عشرة أمثال تركيز أيونات الأيدرو جين.

ولهذا يجب الإدراك أن قيم الـ pH و الحموضة التنقيطية ليست متساوية، كما أن الأحماض القوية مثل الكبريتيك و الأيدروكلوريك و النيتريك تكون تامة التأيين أو التفكك عند رقم حموضة يساوى ١ .

ويختلف قيمة الـ pH فى حالة الأحماض القوية المعدنية عن الأحماض الضعيفة العضوية وعلى سبيل المثال فإن حمض HCl تعطى قيمة pH مساوية ١,٠٢ عند درجة حرارة ٢٥م بينما يعطى حمض الستريك قيمة pH مساوية ٢,٨٩ حيث إن ١% فقط من حمض الستريك يتأين عند درجة ٢٥م.

معادلة هندرسون هالسيباخ Handerson Hasslbach equation

معظم الأحماض فى الكائنات الحية والخلايا عبارة عن أحماض ضعيفة ويشار إلى قوة الحمض الضعيف بدرجة تفككه dissociation أو تأينه ionization وثابت الحموضة Ka الذى يمكن الحصول عليه بتطبيق معادلة فعل الكتلة على تفاعلات تفكك الأحماض أو القواعد يمكن التعبير عنها كما يلى:



$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

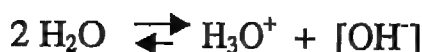
وكلما زادت قيمة K_a ازداد عدد أيونات الأيدروجين المتحررة من كل جزيء من الحمض في المحلول، وتعتبر معادلة K_a عن قيم الفاعلية التي ترتبط بالتركيز حيث إن:

$$a = \gamma c$$

قيمة a هي الفاعلية activity، (C) هي التركيز بينما γ تعبر عن معامل الفاعلية activity coefficient التي تعكس مدى الانحراف المثالي بسبب القوى بين الأيونات interionic والقوى الأخرى بين الجزيئات intermolecular، وفي التركيزات المنخفضة تنعدم هذه القوى وينخفض الفرق بين التركيز والفاعلية إلى الحد الأدنى، وتكون معظم قياسات تركيز أيونات الأيدروجين هي قياسات للفاعلية أكثر منها قياسات للتركيزات.

ويحتوي الماء على كميات متساوية من أيونات الهيدروكسيل $[OH^-]$ وأيونات الأيدروجين $[H^+]$ (حوالي 10^{-7} جزيء جرامي من كل منهما في اللتر).

ويتفكك الماء وفقا للتفاعل التالي:



$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

ويمكن تمثيل الحاصل الأيوني للماء وثابت الاتزان بالمعادلة التالية:

$$K_w = (55.4)^2 K_{eq} = [H_3O^+][HO^-]$$

وعند درجة ٢٥م تكون قيمة K_w حوالي 10^{-14} ويمكن التعبير عن

K_w كما يلي:

$$pK_w = pH + pOH$$

وفى حالة المحاليل المتعادلة أو الماء النقي فإن قيمة الـ pH تساوى ٧ حيث إن قيمة الـ $pK_w = 14$.

ومن الخواص المهمة لأى حمض ضعيف هو سلوكه كمادة منظمة Buffer حيث يقاوم المحلول المنظم التغيرات الملحوظة فى تراكيز أيونات الأيدروجين التى قد تنتج من إضافة أيونات الأيدروجين أو أيونات الأيدروكسيل، ويمكن فهم تأثير المحلول المنظم من منحنيات المعايرة titration curves للأحماض الضعيفة كما هو موضح فى الشكل رقم (٣٥) الذى يبين التغير فى الأس الأيدروجيني pH كنتيجة لإضافة أيونات الهيدروكسيل (OH^-) للمحاليل المائية لحمضين ضعيفين لهما قيمة ثابت الحموضة K_a هما ٤,٦ و ٩,٣ على التوالى. وفى النقطة a يتفكك الحمض الضعيف (حمض خليك مثلاً) تفككا ضعيفا، وعندما نضاف أيونات أيدروكسيل إلى المحلول الحمض HA يحدث التفاعل التالى:



مع انخفاض فى تركيز الحمض $[HA]$ وازدياد تركيز الملح $[A^-]$ ويلاحظ فى النقطة b يكون نصف الحمض قد تمت معادلته بحيث إن $[HA] = [A^-]$ وفى النقطة c لا يكون هناك HA ولكن يوجد فقط $[A^-]$ ، ملح الحمض الضعيف.

ويبين منحنى المعايرة أن النظام يتصرف كمحلول منظم فى pH حوالى ٤,٧ حيث تكون كميات مناسبة من أيونات الهيدروكسيل قد أضيفت للمحلول مع تغيرات ضعيفة فى الأس الأيدروجيني pH.

وفى المنحنى (b) يعمل الحمض كمحلول منظم فى pH حوالى ٩,٣. وهكذا فإن معايرة حمض ضعيف مع عدة محلول منظم نعمل على تكوين محلول يعبر عنه بأنه المحلول المنظم buffered solution ويكون تأثير المنظم أعلى فى أس ثابت الحموضة pK_a للحمض الضعيف حيث يكون $[A^-] \approx [HA]$ ويجب أن يلاحظ أنه يمكن بحصر المحاليل المنظمة ليس

بمعايرة حمض ضعيف مع أيونات أيروكسيل أو معايرة محلول من A مع H^+ ولكن أيضا يتم بإضافة A^- ملح حمض ضعيف إلى محلول الحمض. ومن الممكن أن نربط التغير في الأس الأيدروجيني pH إلى التغير في $[A^-]$, $[HA]$ كما يلي:

$$[H^+] = \frac{K_a [HA]}{[A^-]}$$

وإذا أخذنا سالب اللوغاريتم في المعادلة السابقة نحصل على:

$$pH = pK_a + \text{Log} \frac{[A^-]}{[HA]}$$

ويمكن إعادة كتابة المعادلة السابقة لتعطي معادلة هندرسون هاسيل بالخ Henderson Hasslbalch equation كالتى:

$$pH = pK_a + \text{Log} \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]}$$

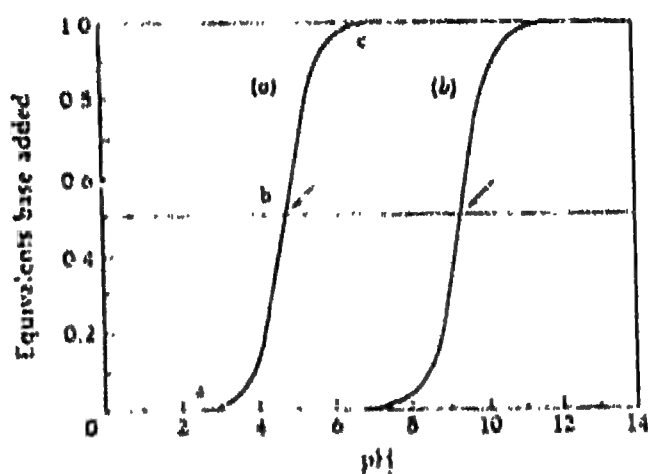
حيث يدل تركيز الحمض $[\text{acid}]$ وتركيز الملح $[\text{salt}]$ على تركيز HA^- (ملح الحمض الضعيف) على التوالى. وهكذا إذا كانت تركيز الحمض $[\text{acid}] =$ تركيز الملح $[\text{salt}]$ فى النظام المنظم buffer system فإن:

$$pH = pK_a$$

ويوضح الجدول رقم (٧٨) قيم ثابت الحموضة pK_a لبعض المركبات المهمة.

جدول رقم (٧٨): قيم ثابت الحموضة pK_a لبعض المركبات المهمة ذات العائلة البيلوجية

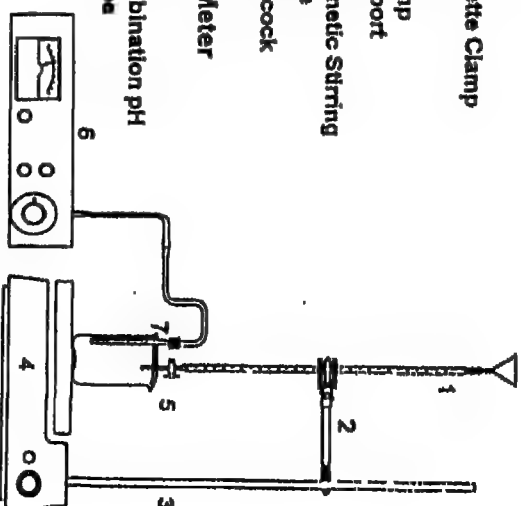
Compound	pK_a	Compound	pK_a
Phosphoric acid (pK_1)	2.0	Citric acid (pK_1)	6.6
Citric acid (pK_2)	3.1	Phosphoric acid (pK_2)	6.7
Formic acid	3.8	Imidazole	7.0
Lactic acid	3.9	Diethylbarbituric acid	8.0
Benzoic acid	4.2	Tris(hydroxymethyl)aminomethane	8.1
Acetic acid	4.7	Boric acid	9.2
Citric acid (pK_3)	4.7	Ammonium ion	9.4
Pyridinium ion	5.4	Diethylammonium ion	9.8
Cacodylic acid	6.2	Triethylammonium ion	10.8
Maleic acid	6.2	Carbonic acid (pK_1)	10.4
Carbonic acid (pK_2)	6.3	Phosphoric acid (pK_3)	12.4
Oxalic acid	1.19	Potassium acid phthalate	5.4
Tartaric acid (pK_1)	3.02	Tartaric acid (pK_2)	4.54



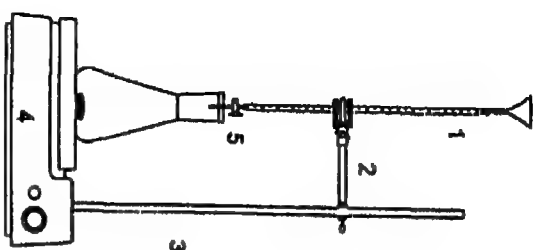
شكل (٧٥): منحنيات المعايرة للأحماض الضعيفة.

Titratable Acidity Apparatus

1. Burette
2. Burette Clamp
3. Clamp Support
4. Magnetic Stirring Plate
5. Stopcock
6. pH Meter
7. Combination pH Probe



Potentiometric Titration



Colorimetric Titration

شكل (٧٦): جهاز تقدير الحموضة التلقائية

مثال (١):

احسب كمية كل من كربونات الصوديوم وبيكربونات الصوديوم اللازمة لتحضير ١٠٠ مل محلول منظم و احد مولر ورقم الـ pH له يساوى ٩,٥.

علما بأن: الوزن الجزيئى لكربونات الصوديوم = ١٠٦

الوزن الجزيئى لبيكربونات الصوديوم = ٨٤

قيمة الـ pKa للمحلول = ٩,٨

الحل:

$$pH = pKa + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$

$$9.5 = 9.8 + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$

$$\log \frac{[salt]}{[acid]} = -0.3 \dots$$

... قيمة antilog للقيمة 0.3 = 1.995

كمية المذاب فى المحلول المنظم معبرا عنه جرام جزىء لكل لتر

$$= \frac{1 \times 100}{1.995} = 50.1 \text{ جرام جزىء / لتر}$$

وإذا فرضنا أن تركيز بيكربونات الصوديوم (كحامض) هو (γ)

فإن تركيز الكربونات (كملح للحامض) هو ٥٠,١ - γ

$$\frac{[acid]}{[salt]} = 1.995 \dots$$

$$\frac{\gamma}{0.1 - \gamma} = 1.995 \dots$$

$$\gamma = 1.995 (0.1 - \gamma) \dots$$

$$\gamma = 0.1995 - 1.995 \gamma$$

$$2.995 \gamma = 0.1995$$

$$\gamma = \frac{0.1995}{2.995} = 0.0666$$

$$0.0666 = \dots \text{ تركيز البيكروونات}$$

$$0.0334 = \text{تركيز الكربونات}$$

$$\dots \text{ كمية البيكروونات} = 84 \times 0.0666 = 5.5944 \text{ جرام}$$

$$\text{كمية الكربونات} = 106 \times 0.0334 = 3.5404 \text{ جرام}$$

مثال (٢):

ما هو حجم حمض الأيدروكلوريك ١١,٧ عيارى ووزن التررس هيدروكسى ميثيل أمينو ميثان ذو الوزن الجزيئى ١٢١ (قاعدة) وذلك لتحضير ٥٠٠ مل من محلول منظم ٠,١ مolar ورقم الـ pH يساوى ٨ وقيمة الـ $pK_a = ٨$.

الحل:

$$pH = pK_a + \text{Log} \frac{[BOH]}{[B^+]}$$

$$8 = 8 + \text{Log} \dots \frac{[BOH]}{[B^+]}$$

$$\therefore \text{O} = \log \frac{[\text{BOH}]}{[\text{B}^+]}$$

$$\frac{[\text{BOH}]}{[\text{B}^+]} = 1$$

$$\text{كمية المذاب في المحلول المنظم} = \frac{0.1 \times 1000}{1000} = 0.1 \text{ جرام}$$

نفرض أن كمية الجرام من القاعدة في المحلول المنظم = γ

، كمية الجرام من الملح في المحلول المنظم = $0.05 - \gamma$

$$\frac{\text{Base}}{\text{salt}} = \frac{\gamma}{0.05 - \gamma} = 1$$

$$\gamma = 0.05 - \gamma$$

$$2\gamma = 0.05$$

$$\gamma = \frac{0.05}{2} = 0.025 \text{ M}$$

في حالة حمض الأيدروكلوريك:

$$\text{فإن } \text{ح} \times \text{ع} = \text{ع} \times \text{ح}$$

$$11.7 \times \text{ح} = 0.025 \times 1000$$

$$\text{ح} = \frac{0.025 \times 1000}{11.7} = 2.14 \text{ مل}$$

$$\text{وزن الترسيب} = 0.01 \times 121 = 1.21 \text{ جرام}$$

ويوضح الجدول رقم (٧٩) العلاقة بين قيم الـ pH والكميات اللازمة لإضافتها من الحمض وملحه لتحضير المحلول المنظم.

جدول (٧٩): العلاقة بين قيم الـ pH والكميات اللازمة لإضافتها من الحمض وملحه لتحضير البقر

بقر الفوسفات ٠,١ مول			بقر الخل ٠,٢ مول		
NaHPO ₄	Na ₂ HPO ₄	PH	Na OAC	HOAC	PH
0.1M	0.1M		0.2M	1.014M	
(ML)	(MJ)		(ML)	(ML)	
١,٥	١٨,٥	٥,٧	١,٨٥	٣,٥٩	٣,٦
٢,٠	١٨,٠	٥,٨	٢,٢٥	٣,٥٠	٣,٧
٢,٣	١٧,٧	٥,٩	٢,٧٥	٣,٤٠	٣,٨
٢,٨	١٧,٢	٦,٠	٣,٥	٣,٢٥	٣,٩
٣,٤	١٦,٦	٦,١	٤,٥	٣,١٤	٤,٠
٤,١	١٥,٩	٦,٢	٤,٨٥	٢,٩	٤,١
٤,٩	١٥,١	٦,٣	٦,٠	٢,٧٦	٤,٢
٥,٧	١٤,٣	٦,٧٠	٢,٦٢	٤,٣	٦,٧
٦,٧	١٣,٣	٦,٥	٧,٧٥	٢,٤١	٤,٤
٧,٨	١٢,٢	٦,٦	٨,٩	٢,١٨	٤,٥
١٠,٠	١٠,٠	٦,٨	١١,١٥	١,٧	٤,٧
١١,٢	٨,٨	٦,٩	١٢,٣	١,٤٢	٤,٨
١٢,٣	٧,٧	٧,٠	١٣,٣٥	١,٣	٤,٩
١٣,٤	٦,٦	٧,١	١٤,٣٥	١,١١	٥,٠
١٤,٣١	٥,٦٩	٧,٢	١٥,٢٥	٠,٩٤	٥,١
١٥,٢	٤,٨	٧,٣	١٦,٠	٠,٧٨	٥,٢
١٦,٠	٤,٠	٧,٤	١٦,٧	٠,٦٥	٥,٣
١٦,٧	٣,٣٠	٧,٥	١٧,٣	٠,٥٣	٥,٤
١٧,٣	٢,٧	٧,٦	١٧,٧٦	٠,٤٣	٥,٥
١٧,٨	٢,٢	٧,١	١٨,١٥	٠,٣٦	٥,٦
١٨,٢	١,٨	٧,٨			
١٨,٤٢	١,٥٨	٧,٩			
١٨,٨٢	١,١٨	٨			

استخدام الإنزيمات فى تحليل الأغذية

Application of Enzymes in Food Analysis

تعتبر الإنزيمات عوامل مساعدة حيوية بروتينية التركيب تفرزها الخلايا الحية النباتية أو الحيوانية وخلايا الكائنات الحية الدقيقة (بكتيريا فطر خميرة)، وتتميز الإنزيمات بعدة خواص وصفات يمكن إيجازها فيما يلى:

١- تعمل الإنزيمات على زيادة معدل أو سرعة تفاعل reaction rate or velocity كما أنها لا تظهر ولا تستهلك فى التفاعل.

٢- الإنزيمات على درجة عالية من التخصصية specificity والحساسية sensitivity أى أن لكل إنزيم مادة متفاعلة معينة Substrate تؤثر عليها وتتفاعل معها دون غيرها.

٣- يتكون الإنزيم من جزء روتينى يسمى Apoenzyme وجزء آخر غير بروتينى يسمى مرافق الإنزيم coenzyme أو ما يعرف بالمجموعة التعويضية prosthetic group.

٤- تستخدم الإنزيمات بتركيزات بسيطة لإجراء التفاعل ولا تتغير خواصها أثناء التفاعل.

٥- الإنزيم كعامل مساعد يودى إلى خفض مقدار طاقة التنشيط Activation Energy (E_a) اللازمة لى يتم التفاعل.

٦- كثير من الإنزيمات يتطلب عملها وجود عوامل أو مركبات معينة لى تنشط هذه الإنزيمات وقد يكون هذه المركبات المضافة عبارة عن أيونات المعادن وتسمى بالمنشطات activators.

٧- يتأثر نشاط الإنزيم بعدة عوامل هى:

أ تركيز الإنزيم نفسه Enzyme concentration.

- ب- تركيز المادة المتفاعلة Substrate concentration
 ج درجة الحرارة Temperature
 د حموضة الوسط pH value
 هـ-العوامل المنشطة Activators والمثبطة Inhibitors

جدول (٨٠): تأثير فعل النشاط الإنزيمى على مقدار طاقة التنشيط

طاقة التنشيط كيلوجول / مول	العامل المساعد	التفاعل
٧٥	فى عدم وجود عامل مساعد	١- يدها \leftarrow يدها + ١/٢
٢٦,٨	باستخدام انزيم catalase	
٨٦	فى وجود بروتونات	تحلل
٥٠	باستخدام انزيم Trypsin	٢- كازين \leftarrow ببتيدات مائى
٥٥	فى وجود بروتونات	تحلل
١٧,٦	باستخدام انزيم lipase	٣- ايثيل بيروترات \leftarrow حمض بيوتريك + ايثانول
١٠,٧	فى وجود بروتونات	تحليل
٤٦	باستخدام انزيم invertase	٤- سكروز \leftarrow جلوكوز + فركتوز
٥٠-٣٠	فى وجود أيونات نحاس	أكسدة
١٦,٧	باستخدام انزيم lipoxxygenase	٥- حمض لينوليك \leftarrow هيدرويكسيد

وكما ذكر فإن التفاعلات الإنزيمية تجرى فى مدى حموضة لوسط التفاعل ولكن لكل إنزيم رقم حموضة pH أمثل لتفاعله ونشاطه، وبالا انحراف عن هذه القيمة يقل درجة النشاط الإنزيمى والجدول (٨١) يوضح أمثلة لقيم رقم الحموضة الأمثل Optimum pH values لبعض الإنزيمات.

جدول (٨١): قيم رقم الحموضة pH الأمثل لبعض الإنزيمات

الإنزيم	المصدر الإنزيمى	مادة التفاعل	رقم الحموضة الأمثل
Pepsin	المعدة	البروتين	٢
Chymotrypsin	بنكرياس	البروتين	٧,٨
Popain	نباتى	البروتين	٨ ٧
Lipase	ميكروبي	زيت زيتون	٨ ٥
α glucosidase (maltase)	ميكروبي	مالتوز	٦,٦
B-amylase	مولت	نشا	٥,٢
B-fructo furanosidase (invertase)	طماطم	سكرور	٤,٥
Pectin lyase	ميكروبي	حمض بكتيك	٩ ٩,٢
Xanthine oxidase	اللبن	زانثين	٨,٣
Lipoxygenase	فول صويا	حمض لينوليك	٩

وتعتبر المعاملات الحرارية من العوامل المهمة فى تصنيع وتخزين الأغذية ومنتجاتها حيث إنها تتحكم فى التغيرات الكيميائية والإنزيمية والميكروبيولوجية، حيث يمكن وقف التغيرات غير المرغوبة أو تأخيرها وذلك بتبريد الأغذية أو تخزينها على درجة حرارة منخفضة، كذلك فإن الحرارة المرتفعة مثل البسترة تؤدي إلى تثبيط النشاط الإنزيمى وتوقف التغيرات غير المرغوبة الناشئة عنها أو عن الميكروبات، ولهذا فإن درجة الحرارة والوقت اللازم للمعاملة الحرارية يعتبران من العوامل المحددة لتأثير هذه المعاملات على جودة المنتج الغذائى.

والجدول رقم (٨٢) يوضح أمثلة لتدهور خواص الجودة نتيجة النشاط الإنزيمى والتي يمكن تلافيها بالمعاملات الحرارية أو التثبيط الحرارى.

جدول رقم (٨٢): التثبيط الحراري وعلاقته بمنع تدهور الجودة في الأغذية

المنتج الغذائي	الإنزيم	نوع التدهور في الجودة
منتجات البطاطس والتفاح	Monophenol oxidase	التلون الانزيمي
بسلة غير تامة النضج	Lipoxygenase peroxidase	نكهة غير مرغوبة
منتجات اسماك	Proteinase	غيوب في القوام
	Thiaminase	فقد في فيتامين ب١
عجائن الطماطم	Polygalactouronase	عيوب في القوام
منتجات مشمش	B-glucosidase	عيوب في اللون
رقائق شوفان	Lipase	نكهة غير مرغوبة
	Lipoxygenase	طعم مر
خس وكرنب	Cystathionne B-lyase	نكهة غير مرغوبة

٨- يتفاعل الإنزيم (E) مع المادة المتفاعلة (S) مكوناً مركباً معقداً من الإنزيم والمادة المتفاعلة Enzyme substrate complex (ES) ويكون ذلك سريعاً ولا يرى في أثناء التفاعل وتسمى هذه المرحلة على منحنى التفاعل بـ pre steady state period. والمرحلة التي تلي ذلك والمعبر عنها بعلاقة خط مستقيم تعطى السرعة الابتدائية للتفاعل الإنزيمي initial velocity (Vo)، ويصل التفاعل إلى مرحلة الثبات في تكوين المركب المعقد (ES) وكما سبق فإن معدل التفاعل الإنزيمي هنا يعتمد على العوامل السابق الإشارة إليها. وتصل سرعة التفاعل أقصىها Vmax لتكوين الناتج النهائي. وتتناول المراجع العلمية الحركيات التي تحدث في التفاعلات الإنزيمية والمعاملات الرياضية التي تعبر عن هذه الحركيات.

٩- الجدول (٨٣) يوضح التقسيم العام للإنزيمات وأنواعها والفعل التأثيرى لهذه الإنزيمات.

١٠- توجد عدة طرق لتقدير النشاط الإنزيمى Enzyme activity والتفاعلات الإنزيمية نوجزها فيما يلى:

Spectrophotometric	أ طرق اسبكتروفوتومترية
Manometric	ب- طرق مانومترية
Fluorimetric	ج- طرق فلورومترية
Titration	د طرق المعايرة
Viscosity	هـ- تقدير اللزوجة
Enzyme electrode method	و. استخدام الالكترود
Polarimetric	س- طرق بولاريمترية
Chromatographic	ح طرق كروماتوجرافية

وجدير بالذكر فإن قيمة وأهمية طريقة التحليل المستخدمة تزداد كلما كانت هذه الطريقة متخصصة وعالية الحساسية وسهلة الإجراء ولا تستغرق وقتاً طويلاً مع انخفاض التكلفة العملية، وهذه المميزات تتوافر فى الطرق الإنزيمية، ولقد استخدمت الإنزيمات كأسلوب لتحليل الأغذية ومنتجاتها بعد نجاح استعمالها وتطبيقها فى عمليات التصنيع الغذائى، ونظراً لتخصص الإنزيمات فإن هذا التخصص قد يرتبط بنوع مادة التفاعل فيسمى فى هذه الحالة Substrate specificity وقد يرتبط بنوع التفاعل أو النشاط ذاته فيسمى reaction specificity، وكمثال على تخصص الإنزيم بالنسبة لمادة التفاعل substrate فلان الجدول رقم (٨٤) يوضح درجة النشاط الإنزيمى كنسبة مئوية لإنزيم α glucosidase فى البقوليات وإنزيم acyl hydrazase فى البطاطس.

جدول رقم (٨٣): تقسيم و عمل الإنزيمات المستخدمة في مجال تحليل الاعذية

نوع الإنزيم	أمثلة لأنواع الإنزيمات	الفعل الناتج
إنزيمات الهضم الإنشائية CO-NH في أنسجة النباتات والحيوانات وإنزيمات الهضم الجراثيمية	trypsin, chymotrypsin, pepsin, rennin, amylase, maltase, cellulase, invertase, amylobromelain	الإنزيمات المحللة <u>Hydrolyzing</u> protease, peptidase, carbohydrase
إنزيمات الهضم الإنشائية في الأنسجة والحيوانات والكائنات النباتية والحيوانية والجراثيمية	lipases, cholesterolase, pectinesterase, phosphatase, alkaline phosphatase, arginase, glutamylase, urease	الإنزيمات Esterase
إنزيمات الهضم في الكائنات الحية	amylase, cellulase, hemicellulase, endase	تفاعلات الإضافة <u>Adding</u> إنزيمات التحلل Hydrolyase
إنزيمات الهضم في الكائنات الحية والحيوانات والكائنات النباتية	amino acid decarboxylase, pyruvate decarboxylase, glutamate decarboxylase	إنزيمات إزالة الكربوكسيل carboxylase تفاعلات إزالة الكربوكسيل thiamin phosphatase
إنزيمات الهضم في الكائنات الحية	amino acid oxidase, amino acid peroxidase, peroxidase, aldehyde dehydrogenase, isomaltase	تفاعلات النقل <u>Transferring</u> أو شحمي أو جزيئي oxidoreductase
إنزيمات الهضم في الكائنات الحية	glutamate transaminase, pyruvate transaminase, transketolase	إنزيمات النقل transaminase

تابع جدول رقم (٨٣): تقسيم وعمل الإنزيمات المستخدمة في مجال تحليل الأغذية

نوع الإنزيم	أمثلة لأنواع الإنزيمات	الفعل التآثيري
نقل مجاميع الفوسفات	هكسوكينيز hexokinase، جلوكوكينيز fructokinase، فراكٹوكينيز	فوسفوترانسفيريز phospho-transferase
نقل مجاميع الاسيل	امينو اسيد ترانس سيليز amino acid trans acylase، كولين ترانس اسيليز cholin trans acylase	ترانس اميليز transacylase
نقل مجاميع الجليكوسيل	دكسترين ترانس جليكو سيليز Dextrin transglycosylase	ترانس جليكو سيليز transglycosylase
نقل مرافق إنزيم أ	كو انزيم أ ترانس فينريل COA transferase	كو انزيم ترانسيز COA transferase
نقل مجاميع الميثيل	نيكوتاميد ترانس ميليز Nicotinamide trans methylase	ترانس ميثيليز Trans methylase
إنزيمات التشابه		
Isomerizing		
تحويل الصور الفراغية	الانين راسيميز alanine recemase، لاکتات اسيميز lactate recemase	السيو ميرز Isomerase
إضافة مجاميع للروابط الزوجية	فيوماريز Fumarase، الدوليز alddase، ستريز citrase	ديهيدريز Dehydrase
يدخل في تفاعلات التخليق الحيوية	جلوتامين سينثيز glutamine synthetase	إنزيمات التخليق synthetase

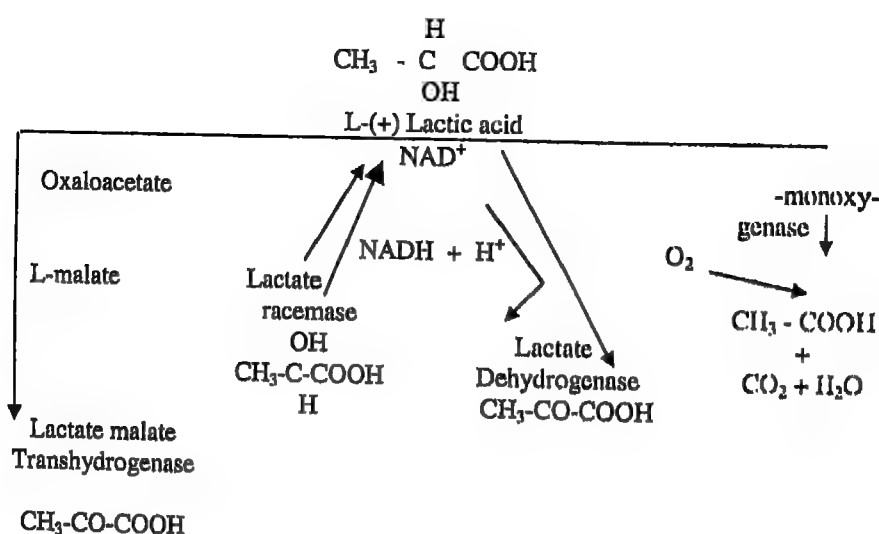
جدول (١٤): درجة النشاط الإنزيمي (%) بالمسح له مع مادة التفاعل

الإنزيم	مادة التفاعل	درجة النشاط النسبي (%)
A glucosidase	مالتوز	١٠٠
	السيو مالتوز	٤
	مالتوتريوس	٤١,٩
	اميلوز	٣٠,٩
	اميلوكتينين	٤,٤
	سليوببيوز	صفر
	فينيل الفاجلو كوسيد	٣,١
Acyl hydrasp	سكروز	صفر
	مودو اولين	١٠٠
	داني اولين	٢١
	تراي اولين	صفر
	ميتل اوليات	٢٨
	ليستين	٧٢
	ليستين	١٣

وتتضح أهمية الإنزيمات ذات التخصصية العالية لمادة التفاعل في استخدامها كأداة لتحليل مكونات المادة الغذائية لتقدير و الكشف عن عناصر غذائية معينة.

وكمثال على تخصص الإنزيم في نشاطه تبعا لمصدر الإنزيم فإن إنزيم الليبيز Lipase المستخلص من البنكرياس أو اللبن أو بكتريا *pesudomonas fragi* أو فطر *P. roqueforti* يحلل مجاميع الاستيل acyl groups في المواضع ١، ٣ على الترتيب جليسيريد بينما إنزيم الليبيز *Li.pase* المستخلص من الشوقان Oat أو بذور الخروع Castor beans أو فطر *A.flavus* يحلل مجاميع الاسيل في المواضع ١، ٢، ٣ على الترتيب جليسيريد، أما إنزيم الليبيز *L.pase* المستخلص من جنس *Geotrichum candidum* فهو يحلل الأحماض الدهنية الأوليك Oleic acid والليثوليك lyinoleic acid في المواضع ١، ٢، ٣ على الترتيب جليسيريد أيضا.

وكمثال على تخصص الإنزيم تبعا لنوعه ولتأثيره على مادة التفاعل فإن هناك مجموعة إنزيمات يمكن أن تعمل على مادة تفاعل واحدة ولكن تختلف نواتج التفاعل تبعا لنوع الإنزيم المستخلص كما في الشكل التالي:



حيث يمكن استخدام إنزيم معين لتحليل وتقدير مكون معين في المادة الغذائية دون التداخل مع أي مكونات أخرى بعكس الطرق التحليلية الأخرى غير الإنزيمية والتي تعتبر طرق عامة، كذلك فإن وزن أو كمية العينة المختبرة التي يتطلبها التفاعل الإنزيمي تكون صغيرة.

وهناك بعض القيود أو المحددات عند استخدام الإنزيمات في الكيمياء التحليلية نلخص في الالتزام الدقيق لظروف التحليل والتفاعل الإنزيمي ومراعاة الدقة في عدم حدوث أي تلوث في أثناء التفاعل أو التقدير حتى لا يؤدي إلى تثبيط نشاط الإنزيم كما أن المعادن الثقيلة والعوامل المؤكسدة يؤثر على نتائج التحليل وبالإضافة إلى ذلك فإن أي مركبات تتشابه تركيبيا مع الإنزيم تكون ذات تأثير تثبيطي تنافسي مع الإنزيم ويجب مراعاة أكثر المعاملات التي تجري على المادة الغذائية تؤثر على نشاط الإنزيم. ويمكن تقليل التكلفة المرتفعة نسبيا لاستخدام المستحضرات الإنزيمية النقية وذلك باستعمال الإنزيمات المحللة immobilized enzymes التي تعمل على الإسراع من نشاط الإنزيم وتسهيل الارتباط بالمادة العضوية، كذلك زيادة فترة النشاط مع إمكانية استخدام الإنزيم أكثر من مرة وهذه الإنزيمات المحملة سهلة التحضير، كما توجد عدة طرق للتحميل مثل الادمصاص adsorption والارتباط التساهمي والتغليف الرقيق أو عمل الكبسولات.

ولقد استخدمت طريقة التحليل الإنزيمي بواسطة الكترود الإنزيم enzyme electrode والتي تحتوى على جزء حساس كهروكيميائي electrochemical sensor وغشاء شبه منفذ وطبقة سطحية تحتوى على الإنزيم ويعتمد درجة الإحساس بالتفاعل على درجة انتشار المادة المتفاعلة خلال الغشاء وتتناول المراجع العلمية هذا الموضوع بالتفصيل.

وتجدر الإشارة إلى أن قابلية الإنزيمات البروتينية لتحليل الروابط الببتيدية المكونة بأحماض أمينية معينة تعطي هذه الإنزيمات خواص متعددة كعوامل تحليلية، وبصفة عامة فإن الإنزيمات البروتينية لها مدى واسع من المواد المتفاعلة التي يمكن أن تعمل عليها، ومن الضروري لتحليل البروتينات استخدام مخلوط من الإنزيمات البروتينية المختلفة.

ويمكن تقدير محتوى العينة المختبرة من الأميدات باستخدام نظام إنزيمى يحلل الروابط الببتيدية دون التأثير على النتروجين الأميدى، كذلك عندما تتأثر الفيتامينات بالمعاملات الكيماوية فإنه يفضل استخدام الطرق الإنزيمية فى تقديرها كما فى حالة تقدير حمض الفوليك Folic acid وحمض البانثويك Pantothenic acid.

ونظرا للتخصص الإنزيمى أيضا فإنه يستفاد من ذلك فى الدراسات التركيبية Structural studies وعلى سبيل المثال فإن إنزيمات الليبيز lipases المستخلصة من مصادر متعددة تختلف فى تحليل الجليسيريدات والفوسفوليبيدات فى الجزئ حيث يقوم إنزيم الليبيز البنكرياسى Pancreatic lipase بتحليل الرابطة فى الموضع ١، ٣ فى جزئ التراى جليسرين ويكون المونوجليسيريد المتحصل عليه يحتوى على الحمض الدهنى فى الموضع بيتا أى ذرة الكربون الثانية على الجليسرول، كما يستفاد من الإنزيمات فى التمييز بين نوعية الأحماض الدهنية المختلفة سواء فى درجة التشبع أو عدم التشبع أو طول السلسلة الكربونية هل هى قصيرة أو طويلة أو التمييز فى الوضع الفراغى.

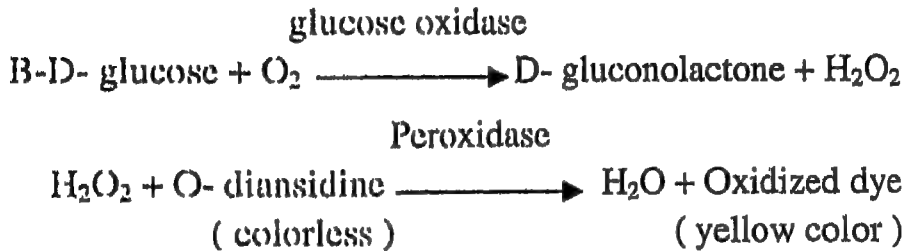
الاستخدامات المختلفة للتحليلات الإنزيمية فى مجال الأغذية

- ١- تقدير النشاط الإنزيمى enzyme activity فى المادة الغذائية.
- ٢- تقدير محتوى المادة المتفاعلة Substrate content.
- ٣- تقدير العوامل المنشطة activators والمثبطة Inhibitors.
- ٤- تقدير المركبات ذات الجزيئات المعقدة (الكربوهيدرات البروتينات الأحماض النووية الليبيدات الألياف الفيتامينات).
- ٥- تقدير التوكسينات Toxins.
- ٦- تقدير الأحماض العضوية والكحولات والأحماض الأمينية.
- ٧- تقدير المبيدات الحشرية insecticides وبقاياها residues فى الأغذية.
- ٨- تقدير الحمل الميكروبي.

- ٩- تقدير نواتج الهضم مثل مركبات التتراي ميثيل أمين Trimethylamine في الأسماك خلال التخزين.
- ١٠- يستخدم النشاط الإنزيمي كدلالة على كفاءة المعاملات الحرارية مثل السلق blanching والبسترة pasteurization.
- ١١- يستخدم النشاط الإنزيمي كدلالة على جودة المنتج الغذائي.
- ١٢- الكشف عن التزريع والإنبات في الحبوب وضبط الجودة في صناعة المولت.
- ١٣- كشف الغش في العسل.
- ١٤- استفاد من الإنزيمات في الدراسات التركيبية للعناصر الغذائية.
- والجدول رقم (٨٥) يوضح أهمية الإنزيمات في مجال التصنيع الغذائي.

وفيما يلي بعض الأمثلة لتطبيقات الإنزيمات في تحليل الأغذية:

- ١- يستخدم مخلوط إنزيمي جلوكوز أكسيداز glucose oxidase والبيروكسيداز peroxidase لتقدير محتوى المادة الغذائية من الجلوكوز حيث يقوم الإنزيم الأول بأكسدة سكر الجلوكوز لينتج الجلوكونولاكتون gluconolactone وفوق أكسيد الهيدروجين Hydrogen peroxide ثم يقوم إنزيم البيروكسيداز بتحليل فوق أكسيد الهيدروجين وفي وجود صبغة اورثو داى انسدين O- diansidine منتجاً ماء وتأكسد الصبغة متحولة إلى اللون الأصفر وتقدر الكثافة الضوئية (O.D.) Optical density على طول موجة ٤٢٠ نانوميتر والمعادلات التالية توضح التفاعلات السابقة:



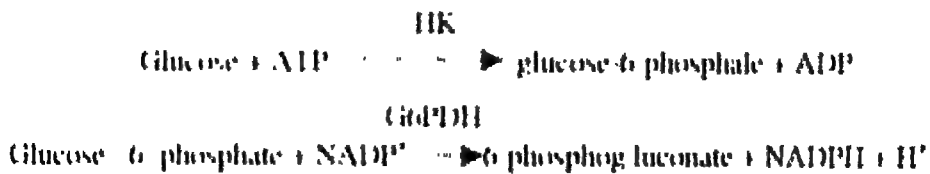
Experiments of enzymatic analysis of food components
 جدول (٨٥) : بعض لتخليلات الإنزيمات في تحليل المكونات الغذائية

Substrate	Assay reaction	Indicator reaction
Glucose	$\beta\text{-D-Glucose} + \text{O}_2 \xrightarrow[\text{oxidase}]{\text{Glucose oxidase}} \beta\text{-D-Gluconolactone} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\text{o-Diaminidine} + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Peroxidase}} \text{Oxid o-Diaminidine (b)}$
	$\text{Glucose} + \text{ATP} \xrightarrow[\text{kinase}]{\text{Hexokinase / Glucose-6P (b)}}$	$\text{Glucose-6P} + \text{NADP}^+ \xrightarrow[\text{dehydrogenase}]{\text{Glucose-6P dehydrogenase}} \text{Glucosone-6P} + \text{NADPH} + \text{H}^+ \text{ (b)}$
Fructose	$\text{Fructose} + \text{ATP} \xrightarrow[\text{kinase}]{\text{Hexokinase / Fructose-6P}}$	
	$\text{Fructose-6P} \xrightarrow[\text{isomerase}]{\text{Glucosephosphatase}} \text{Glucose-6P}$	As glucose-6P (b)
Sorbitol	$\text{D-Sorbitol} + \text{NAD}^+ \xrightarrow[\text{dehydrogenase}]{\text{Sorbitol dehydrogenase}} \text{Fructose} + \text{NADH} + \text{H}^+$	
Malonate	$\text{Malonate} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{dehydrogenase}]{\alpha\text{-Glucose dehydrogenase}} 2 \text{ Glucose}$	As glucose (b) - (b)
Sucrose	$\text{Sucrose} + (n-1) \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{glycosidase}]{\text{Amylase}} n \text{ Glucose}$	As glucose (b) - (b)
Galactose	$\beta\text{-D-Galactose} + \text{NAD}^+ \xrightarrow[\text{dehydrogenase}]{\text{Galactose dehydrogenase}} \text{D-Galactono-γ-lactone} + \text{NADH} + \text{H}^+$	
Ethanol	$\text{Ethanol} + \text{NAD}^+ \xrightarrow[\text{dehydrogenase}]{\text{Alcohol dehydrogenase}} \text{Acetaldehyde} + \text{NADH} + \text{H}^+$	
Glycerol	$\text{Glycerol} + \text{ATP} \xrightarrow[\text{kinase}]{\text{Glycerol kinase}} \text{sn-Glycerol-3P} + \text{ATP}$	$\text{ADP} + \text{Phosphoenolpyruvate} \xrightarrow[\text{kinase}]{\text{Pyruvate kinase}} \text{ATP} + \text{Pyruvate (c)}$
		$\text{Pyruvate} + \text{NADH} + \text{H}^+ \xrightarrow[\text{dehydrogenase}]{\text{Lactate dehydrogenase}} \text{Lactate} + \text{NAD}^+ \text{ (d)}$
Lactate	1-Lactate assay is achieved by a reversed reaction of d), and D-lactate assay with a dehydrogenase specific for D-enantiomer.	
Creatinine and Creatine	$\text{Creatinine} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{deaminase}]{\text{Creatinase}} \text{Creatine}$	
	$\text{Creatine} + \text{ATP} \xrightarrow[\text{kinase}]{\text{Creatine kinase}} \text{Creatine-P} + \text{ADP}$; ADP is determined through c) and d)	
Individual amino acids	$\text{R-CH(NH}_2\text{)COOH} \xrightarrow[\text{decarboxylase}]{\text{Amino acid decarboxylase}} \text{R-CH}_2\text{-NH}_2 + \text{CO}_2$	
L-Malate	$\text{L-Malate} + \text{NADP}^+ \xrightarrow[\text{dehydrogenase}]{\text{Malate dehydrogenase}} \text{Oxalacetate} + \text{NADH} + \text{H}^+$	

- * For saccharose and lactose see Fig. 2.41.
- * The content of α-amino acids is accessible through ninhydrin.
- * A few hydrolyses this method is suitable for the assay of α-glycerol.
- * Specific decarboxylases are available as exemplified by those for L-tyrosine, L-lysine, L-glutamic acid, L-aspartic acid, or L-arginine.

و هناك علاقة بين شدة اللون المنكهة من أكسدة الصبغة و كمية الجلوكوز فى العينة المخسرة، ونظرا لأن إنزيم الجلوكوز أوكسيديز متخصص للجلوكوز فإنه يستفاد من هذا الإنزيم فى تقدير سكر الجلوكوز حتى فى وجود أنواع سكرات مخزلة أخرى بالعينة.

٢ يستخدم إنزيم الأسلوب جلوكوسيديز amyloglucosidase لتقدير النشا Starch و الدكسترين Dextrin حيث يعوم الإنزيم بتحليل الرابطة الجليكوسيدية ألفا ١ ٤، ألفا ١ ٦ فى النشا والجليكوجين والدكسترين منتجا جلوكوز، بالتالى يمكن تقدير الجلوكوز إنزيميا كما سبق بواسطة إنزيمى glucose oxidase , peroxidase ، وتقدير اللون بالطرق الاسبكتروفوتومترية أو يمكن تقدير الجلوكوز باستخدام إنزيم الهكسوكينيز Hexokinase (HK) وإنزيم جلوكور ٦ فوسفات ديهيدروجينيز Glucose-6-phosphate dehydrogenase (G6PDH) كما هو موضح بالمعادلات التالية:



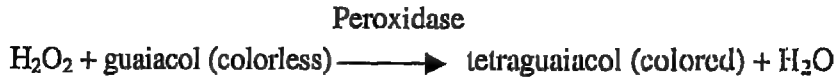
وتقدر كمية NADPH المتكونة بقياس الامتصاص الضوئى على طول موجة ٣٤٠ نانومترا وبالتالى فإن كمية النشا أو الدكسترين يمكن تقديرها بمعادلات رياضية خاصة.

وتستخدم هذه الطريقة فى تقدير الدكسترين فى شراب الذرة المستعمل فى تحلية عصائر الفاكهة، كذلك يمكن تقدير اللاكتوز (بعد تحليله إنزيميا بإنزيم بيتا جالاكتوسيديز galactosidase β) والسكرور (بعد تحليله بواسطة إنزيم الأنفرتيز invertase) ثم إضافة إنزيمى G6PDH , HK.

٣- يستخدم إنزيم ديكربوكسيل مالات ديهيدروجينيز D- Decarboxyl (DMD) للكشف عن الصورة D لحمض الماليك فى عصائر التفاح حيث توجد الصورة L فى الطبيعة بينما لا توجد الصورة D طبيعياً، والمستحضرات الصناعية تحتوى على الصورتين وبالتالي يمكن الكشف عن الصورة D حيث إن ذلك يخالف المواصفات القياسية ومن ثم يمكن التأكد من استخدام مستحضرات حمض الماليك من عدمه.



٤- يستخدم إنزيم البيروكسيداز peroxidase فى تقدير كفاءة المعاملات الحرارية مثل السلق Blanching وذلك باختبار العينة الغذائية فى وجود فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 وصبغة الجواياكول guaiacol (عديمة اللون) حيث تتأكسد فى وجود الإنزيم الى تترالجواياكول tetraguaiacol ذات اللون الأصفر البنى yellow brown ويقدر الامتصاص اللونى على طول موجة ٤٥٠ نانومتر حيث تكون المعاملة الحرارية غير ذات كفاءة إذا حدث تفاعل إنزيمى وتكونت أنبوبة العينة المختبرة.



٥- يستخدم إنزيم الليبوكسوجيناز Lipoxygenase فى تقدير مدى كفاءة عملية السلق للخضروات حيث وجد أن تقدير نشاط هذا الإنزيم فى الخضراوات السابقة معاملتها حرارياً بالسلق يدل على عدم كفاءة هذه العملية.

٦- يستخدم إنزيم الفوسفاتاز القاعدى alkaline phosphatase فى تقدير كفاءة المعاملات الحرارية فى اللبن مثل البسترة pasteurization حيث أن هذا الإنزيم يتميز بثباته الحرارى فى اللبن بدرجة أكبر من الميكروبات المرضية غير المتجرئة التى توجد فى اللبن وبالتالي فإن النتيجة السلبية لاختبار الإنزيم يدل على كفاءة المعاملة الحرارية للبن. كما يكشف عن مدى التلوث أو إضافة لبن خام الى اللبن المبستر.

ويعتمد اختبار الفوسفاتيز على تحليل الإنزيم لمادة داي صوديوم فينيل فوسفات Disodium phenyl phosphate منتجا الفينول phenol ويقدر الأخير بالطرق اللونية بعد تفاعله مع صبغة 2,6 dichloro quino chloramide مكونا صبغة الاندوفينول الزرقاء حيث تستخلص بمذيب بيوثانول وتقدر كثافة اللون على طول موجى ٦٥٠ نانومترا.

٧- يستخدم إنزيم الانفرتيز invertase والمليبياز Melibiase فى تقدير كمية سكر الرافينوز Raffinose (سكر ثلاثى يتكون من الجلوكوز، الجلاكتوز والفراكتوز) ويوجد فى بنجر السكر وعصير البنجر وسكر البنجر الخام والشراب المحتوى على مولاس بنجر السكر ويقوم إنزيم الانفرتيز بتحليل الرابطة الجليكوزيدية مع سكر الفراكتوز منتجا المليبيوز Melibiose والفراكتوز Fructose ثم يقوم إنزيم المليبياز بتحليل الرابطة بين الجلوكوز والجلاكتوز، وتقدر الكثافة الضوئية O.D. قبل عمليات التحليل الإنزيمية وبعد عمل إنزيم الانفرتيز وبعد عمل إنزيم المليبياز حيث يعبر التغير فى قيمة الدوران الضوئى عن كمية الرافينوز.

٨- يستخدم إنزيم السليلولاز Cellulase فى تقدير كمية السليلوز فى المادة الغذائية وذلك فى وجود مخلوط من داي كرومات وحمض الكبريتيك كمخلوط هضم ويقاس كثافة اللون المتكون على طول موجة ٤٣٠ نانومترا والفرق بين قيمة الـ O.D. فى العينة المقارنة (الكونترول) والعينة المختبرة تتناسب مع كمية السليلوز المتحللة بواسطة الإنزيم.

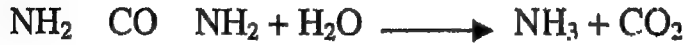
٩- يستخدم إنزيم جليسروكينيز Glycerokinase فى وجود ATP لفسفرة الجليسرول ليعضطى L-glycerol 1-phosphate ويتأكسد الأخير بواسطة إنزيم glycerol 1-phosphate dehydro genose فى وجود NAD مكونا داي هيدروكسى أسيتون فوسفات dihydroxy aceton hosphate ومركب NADH وتتناسب كمية الـ NADH مع كمية الجليسرول فى العينة المختبرة.

١٠- يستخدم إنزيم L-amino acid decarboxylase فى تقدير الأحماض الأمينية حيث ينفرد غاز ثانى أكسيد الكربون الذى يمكن تقديره

بالطرق المانومترية ويستخدم هذا الإنزيم فى تقدير الأحماض الأمينية ليسين
تيروسين هستيدين حمض الاستارتيك حمض الجلوتاميك
الجلوتامين، بيستا هيدروكسى جلوتاميك، الفينل الانين الفالين ليوسين،
كما يستخدم هذا الإنزيم فى التمييز بين الصور الفراغية للأحماض الأمينية
L , D حيث يقوم الأنزيم بمهاجمة وتحليل الصور (L) للأحماض الأمينية
ولا يتفاعل مع الصورة (D).

١١- يستخدم إنزيم اليوربيز Urease فى تقدير اليوريا حيث يقوم الإنزيم
بتحليل اليوريا الى غاز ثانى أكسيد الكربون وأمونيا:

Urease



ويمكن تقدير كمية غاز ثانى أكسيد الكربون بالطرق المانومترية
gasometrically بينما تقدر الأمونيا بطرق المعايرة titration أو بالطرق
الكوليمترية Colorimetrica بواسطة محلول نسلر.

١٢- يستخدم إنزيم الليثيسينز Lecithinase لتقدير كمية الليستين.

Lecithinase



وبعد عملية التحليل الإنزيمى يمكن فصل حمض الفوسفاتيديل (يذوب
فى الإثير) عن الكولين (يذوب المحاليل المائية) وتذاب طبقة الكولين فى
الأسيتون ويقدر كثافة اللون على طول موجة ٥٢٠ نانوميترًا.

١٣- يستخدم إنزيم الكولين استريز Choline esterase فى تقدير تركيز
المبيدات الحشرية وبقاياها فى الأغذية ومنتجاتها. حيث تعتمد طرق تقدير
المبيدات إنزيميا على خاصة تفاعل المثبط مع الإنزيم حيث تؤدي المبيدات
الفوسفورية إلى تثبيط الإنزيم فى الخلايا الحيوانية والحشرات ويؤدى إلى
خفض معدل التفاعل ويقل خطيا مع زيادة تركيز المثبط (المبيد) ويمكن تقسيم
الطرق الإنزيمية لتقدير المبيدات الفوسفورية إلى طرق كهربية electrometric

طريق معايرة titrimetric وطرق مانومترية manometric طرق حرارية Calorimetry.

ولقد أوضح Giang & Hall عام ١٩٥١ طريقة لتقدير كمية المبيد اعتماداً على التغير في رقم الحموضة حيث يتم استخلاص العينة بمذيب عضوي، ثم ييخر المذيب ثم يضاف إنزيم الكولين استريز إلى المتبقى لمدة ٣٠ دقيقة في وجود محلول منظم وفي نهاية فترة التثبيت يضاف كمية من الاستيل كولين إلى مخلوط التفاعل وبعد ٦٠ دقيقة ينتج حمض الأسيتك نتيجة تحليل الاستيل كولين ويقدر التغير في رقم الحموضة، وكلما زادت كمية حمض الأسيتك المنتجة في التفاعل دل ذلك على انخفاض درجة تثبيط إنزيم الكولين استريز مما يدل على انخفاض تركيز المبيد في العينة المختبرة. كما يمكن تقدير الكميات أو التركيزات الصغيرة من الـ DDT بتقدير درجة الفعل التثبيطي لإنزيم الكربونيك أنهيدريز Carbonic anhydrase. الأهمية التكنولوجية للإنزيمات في مجال تصنيع الأغذية

١ - α - amylase

- أ تحويل النشا إلى دكسترين عند إنتاج شراب الذرة.
- ب- تدعيم أنواع الدقيق المنخفضة في هذا الإنزيم لتحليل المواد الكربوهيدراتية لإنتاج سكر قابل للتخمر مما يساعد على إنتاج الغاز عند عمل العجائن.
- ج المساعدة في تحليل المواد المستخدمة في عمليات التخمر وجعلها قابلة للذوبان.

٢ - Glucoamylase

- أ تحويل الدكسترين إلى جلوكوز (عملية تسكير Saccharification) عند إنتاج شراب الذرة.
- ب- تحويل الدكسترين المتبقى إلى سكر قابل للتخمر عند إنتاج البيرة الهائلة Light beer.

٣ - B - amylase

- يستخدم في إنتاج شراب المالتوز المرتفع Highmaltose syrup.

٤ - Glucose isomerase

تحويل الجلوكوز إلى فراككتوز عند إنتاج شراب الذرة المرتفع
الفرأكتوز High fructose corn syrup.

٥ - B - Glucanase

تحليل الـ B- glucans فى المولت وتساعد فى عملية الترشيح
لمستخلصات التخمير فى صناعة البيرة.

٦ - Microbial proteases

تصنيع البروتينات النباتية والحيوانية إنتاج الـ Fish meal
والمستخلصات البروتينية.

٧ - Pectinase

معالجة الثمار لتسهيل عمليات استخلاص العصير والترويق والترشيح.

٨ - Lactase

يضاف لمنتجات الألبان وهدم اللاكتوز.

٩ - Lysozyme

يستخدم كعامل فقط مضاد للميكروبات.

١٠ - Glucose oxidase

تحويل الجلوكوز إلى حمض جلوكونيك لتتلافى تفاعلات ميلارد اللونية
كما يستخدم كعامل مساعد للتخلص من الهواء عند تعبئة الأغذية
ومنتجاتها لتتلافى الفساد الأوكسيدى.

١١ - Lipase

تشجيع تطور النكهة وتقليل الزمن اللازم لإنضاج الجبن إنتاج دهون
خاصة محسنة الجودة إنتاج الجبن أو الزبد المعدلة إنزيميا.

١٢ - papain

تستخدم لتطرية اللحوم وتحليل البروتينات وهضمها عند صناعة
التخمير.

١٣ - Chymosin

تخثر اللبن بتفاعلات إنزيمية معينة على الكازين عند تصنيع الجبن.

١٤ - Cellulase

تحليل مخلفات السليلوز لإنتاج الايثانول أو البروتين وحيد الخلية.

جدول (٨٦): بعض استخدامات وتطبيقات الإنزيمات فى مجال الأغذية

مصدر الإنزيم	نوع الإنزيم	وظيفة الإنزيم	مجال التصنيع الغذائى
الطحين والخبز			
فطرى	amylase	تحليل النشا إلى جزئيات بسيطة	عجائن عالية اللزوجة
فطرى	amylase	تشجيع عملية التخمر	ملاء التخمر
بكتيرى	amylase	تحويل النشا إلى سكريات بسيطة	انخفاض مستوى السكر
فطرى	amylase	المحافظة على الطراوة	بreads الخبز
فطرى	protease	تحليل الجلوتين	زيادة فترة الخلط
دقيق الصويا	lipooxygenase	المساهمة فى نكهة	انخفاض نكهة الذير
فطرى	protease	نبيبىس و أنعمدة الصيفات	دقيق باهت اللون
فطرى	Lipoxgenase	تحليل البنتوز اذ	انخفاض مستوى اللبابة
فطرى	pentosanase		و العوام
اللحوم			
فطرى	Lipase	تقليل نسبة الدهون وإزالة النشا	ارتفاع مستوى الدهون
تيمر	protease	تحليل بروتينات العضلات	لحم أبيض
باباوا	papaun	والكولاجين لإعطاء الطراوة	
المشروبات المقطرة			
بكتيرى	amylase	تشجيع عملية التسكر وتحليل النشا	مستخلص mash كثيف
فطرى	protease	تحليل البروتينات	عكارة
عصائر الفاكهة			
فطرى	pictenase	ترويق وتحليل المواد البكتينية	عكارة
فطرى	pictenase	تحليل المواد البكتينية	لزوجة عالية
فطرى	pictenase	تحليل المواد البكتينية والتخلص من المواد العالقة	بطء الترشيح
فطرى	pictenase	المساعدة على فصل العصارة من الثمار	انخفاض كمية العصير

فطرى	pictenase	بكتيز	تحسين استخلاص الصبغات	انخفاض اللون
فطرى	Cellulase	سيلولز	إنتاج سكريات قابلة للتخمير	مخلفات الثمار
فطرى	pickenase	بكتيز	ترويق العصير	رواسب المنتج النهائى
الحلوى ومنتجاتها				
فطرى	amylase	اميليز	تحليل النشا	لزوجة عالية
الألبان ومنتجاتها				
فطرى	Lipase	ليباز	تحسين وتطور الفاكهة	انخفاض النكهة فى اللبن والجبن
خضروات وفاكهة محفوظة				
فطرى	cellulase	سيلولز	تطرية الخضراوات والفاكهة قبل الطهى	خشونة
فطرى	amylase	اميليز	تحليل المواد الكربوهيدراتية	طعم نشوى

وهناك مجموعة اختبارات إنزيمية تعرف باسم Enzyme ELISA
 linked immunosorbent assay تستخدم فى مجال تحليل الأغذية سواء
 فى الكشف detection أو التمييز defereniation أو التقدير الكمي
 Quantification كما هو موضح بالجدول التالى:

نوع الكشف detection والتقدير الكمي Quantification

- ١- تحديد وتمييز نوعية اللحم.
- ٢- كشف بروتينات فول الصويا في منتجات اللحوم.
- ٣- تقدير الـ myosin في عضلات اللحوم.
- ٤- كشف وتقدير بروتينات الحبوب والباين في البيرة.
- ٥- الكشف عن بروتينات الجليادين Gliadine المسبب لحساسية الجهاز الهضمي.
- ٦- الكشف عن الأدوية البيطرية وعوامل السمنة والهرمونات في اللحوم ومنتجاتها.
- ٧- الكشف عن التوكسينات (enterotoxins, alfatoxins, ochartoxins).
- ٨- كشف وتحليل المبيدات الحشرية pesticides في الأغذية ومنتجاتها.
- ٩- كشف وتحليل الـ Glycoalkaloids في الأغذية ومنتجاتها.

المواد المضافة للأغذية

Food Additives

يعنى اصطلاح Food stuff جميع العناصر الغذائية التى تؤدى الى نمو والمحافظة على أجهزة جسم الإنسان، بينما يعنى اصطلاح Additives أى مركب أو مادة لا تعتبر كمكون ضمن العناصر الغذائية المعروفة ويؤدى إضافتها إلى المنتجات الغذائية إلى تحقيق خواص تكنولوجية أو تغذوية أو حسية لهذه المنتجات.

وتعتبر المعاملات التكنولوجية لعمليات التصنيع الغذائى من العوامل المؤثرة على جودة المنتج ولذا تضاف بعض المركبات الكيميائية بهدف تحسين خواص تلك الجودة. وتختلف مضافات الأغذية Food additives عن ملوثات الأغذية Food contaminant حيث تضاف الأولى عمدًا إلى المنتج الغذائى بهدف تحقيق غرض معين وبنسب وتركيزات مسموح بها رسميًا تكون فى الحدود الآمنة وغير ضارة بالمستهلك، بينما تصل الثانية إلى المادة الغذائية عن طريق الخطأ أو الإهمال أو الجهل لمصادر هذه الملوثات، وبالتالي فإن مضافات الأغذية عبارة عن مركبات تضاف إلى المواد الغذائية سواء خلال معاملات التصنيع أو التعبئة أو التخزين دون أن تشكل هذه المضافات جزءًا رئيسيًا فى المادة الغذائية حيث إنها تضاف بتركيزات صغيرة جدًا لتحقيق الغرض المطلوب. ويجب أن تكون مضافات الأغذية ونواتج تحللها غير سامة بالصحة العامة فى حدود استخدام التركيزات المسموح بها.

وتقسم المواد المضافة للأغذية حسب الغرض من استخدامها على النحو التالى:

- | | |
|------------------------|---------------------|
| Nutritional supplement | أ مواد مدعمة تغذوية |
| Preservating agents | ب- مواد حافظة |
| Colouring agents | ج محسّنات للألوان |

د محسنات للنكهة Flavouring agents

هـ- مواد منظّمة للحموضة Acid Buffering

و مواد محلية Sweeteners

ز- مواد تتحكم فى الخصائص الوظيفية Functional agents

والمواد المدعمة تغذويا عبارة عن مركبات تؤدي إلى زيادة القيمة التغذوية Nutritional value للمنتج الغذائي وتشمل الفيتامينات، Vitamines، الأحماض الأمينية ومشتقاتها amino acid deravatives، الأملاح المعدنية mineral، مواد تعديل السرعات الحرارية calorie agents.

وتضاف المواد الحافظة إلى المنتجات الغذائية للحفاظ على مستوى الجودة منها لأطول فترة تخزينية ممكنة وذلك بتثبيط أو إيقاف عوامل السدهور أو الفساد الكيميائي أو الحيوي سواء بالكائنات الحية الدقيقة أو الحشرات والأفات الحشرية، وتشمل المواد الحافظة الأملاح المعدنية مثل كلوريد الصوديوم أملاح النتريت والنترات أملاح السلفيت ثاني أكسيد الكبريت ثاني أكسيد الكربون فوق أكسيد الهيدروجين الأحماض العضوية المركبات العضوية الفينولية. وتستخدم كلوريد الصوديوم كمادة مكسبة لطعم المالح salty taste ولكن وجد له تأثير حافظ حيث إنه يؤثر على درجة النشاط المائي aw للميكروبات، وتضاف أملاح النتريت والنترات إلى اللحوم المعالجة مثل البسطرمة لتحسن اللون ولكن لها تأثير حافظ أيضا، ولقد وجد أن أملاح السلفيت وغاز ثاني أكسيد الكبريت ذو تأثير مضاد للأكسدة ويحافظ على اللون في الأغذية، كما أن غاز ثاني أكسيد الكربون له تأثير مثبط للميكروبات خاصة البكتريا الهوائية منها والفطريات. كما أن فوق أكسيد الهيدروجين يثبط البكتريا اللاهوائية.

وتستخدم الأحماض العضوية الكربوكسيلية ذات السلسلة المستقيمة المشبعة وأملأها مثل حمض الخليط acetic acid وحمض البروبيونيك propionic acid المضاد لنمو الفطريات كذلك حمض الفورميك formic

acid، ويزداد التأثير المثبط لنشاط الميكروبات في حالة الأحماض العضوية غير المشبعة مثل حمض السوربيك sorbic acid وحمض البنزويك Benzoic acid وألاحها حيث إنها ذات تأثير مضاد لنشاط البكتيريا والخمائر خاصة على درجة حموضة أقل من ٤.

وتعتبر المركبات العضوية الفينولية من المواد الحافظة المانعة للتدهور الأكسیدی Oxidative detioration والنتلون البنی مثل مركبات Ethoxyquin , TBHQ , BHT , BHA.

وتجدر الإشارة إلى أن المضادات الحيوية Antibiotic لها تأثير حافظ ويثبط لنشاط الكائنات الحية ولكن يحظر استخدامها في مجال التصنيع الغذائي لما لها من تأثيرات صحية ضارة على المستهلك.

ويمكن المحافظة على المنتج الغذائي من الفساد التأكسدي كما يلي:

أ - منع العوامل المشجعة أو المسببة للأكسدة مثل: تقليل حجم الأكسوجين أو الهواء خفض التأثير الحراري خفض تركيز العوامل المساعدة مثل العناصر المعدنية والإنزيمات تقليل تأثير الضوء.

ب- إضافة مركبات أو مواد تمنع حدوث الأكسدة أو تؤخرها والتي تسمى بالمواد المضادة للأكسدة Antioxidant سواء طبيعية مثل الثوكوفرولات Tochoferols وحمض الأسكوربيك Ascorbic acids أو المركبات الصناعية أو المشتقات الفينولية.

وتضاف المواد المحسنة للون في المنتجات الغذائية بهدف تحسين اللون أو معالجة أي خطأ غير مقصود وقد حدث أثناء عمليات التصنيع الغذائي كذلك بهدف إعطاء المنتج مظهر جذاب للمستهلك. ويوضح الجدول رقم (٨٧) المواد الملونة المسموح بها والمقارنة بينها واستخدامها في مجال تصنيع الأغذية.

جدول (٨٧): خواص المواد الملونة المضافة للأغذية ومنتجاتها

اسم المادة الملونة	اللون المميز	المذيب	طول الموجة ملليمتر	الاستخدام الغذائي
Natural colourants الطبيعية				
بيتا كاروتين B-carotene	برتقالي	سيكلوهكسان	٤٥٣-٤٥٦	المشروبات • البودنج • الحلوي • الزيوت • الدهون • الصلصة • المايونيز • كاتشا • الصلصة المشروبات • الحلوي ومنتجاتها
الكيلوبين Lycopene	برتقالي	هكسان	٤٧٨	المشروبات • البودنج • الحلوي • الزيوت • الدهون • الصلصة • المايونيز • كاتشا • الصلصة المشروبات • الحلوي ومنتجاتها
بيتا ايون كاروت B-Apo-8-carotena	برتقالي	سيكلوهكسان	٤٦٠-٤٦٢	المشروبات • البودنج • الحلوي • الزيوت • الدهون • الصلصة • المايونيز • كاتشا • الصلصة المشروبات • الحلوي ومنتجاتها
ريبوفلافين Riboflavin	أصفر	ماء	٤٤٥	المشروبات • البودنج • الحلوي • الزيوت • الدهون • الصلصة • المايونيز • كاتشا • الصلصة المشروبات • الحلوي ومنتجاتها
انثوسيانيد Anthoryanidin	أحمر	ماء	٥٢٠-٥٤٦	المشروبات • البودنج • الحلوي • الزيوت • الدهون • الصلصة • المايونيز • كاتشا • الصلصة المشروبات • الحلوي ومنتجاتها
كوركومين Curcumin	أصفر	إيثانول	٤٢٦	المشروبات • البودنج • الحلوي • الزيوت • الدهون • الصلصة • المايونيز • كاتشا • الصلصة المشروبات • الحلوي ومنتجاتها
كانثاكسانثين Canthaxanthin	برتقالي	كلورفورم	٤٨٥	المشروبات • البودنج • الحلوي • الزيوت • الدهون • الصلصة • المايونيز • كاتشا • الصلصة المشروبات • الحلوي ومنتجاتها
بيكسين Bixin	برتقالي	كلورفورم	٤٧١-٥٠٣	المشروبات • البودنج • الحلوي • الزيوت • الدهون • الصلصة • المايونيز • كاتشا • الصلصة المشروبات • الحلوي ومنتجاتها
كارمين Carmine	أحمر	محلول امونيا	٥١٨	المشروبات • البودنج • الحلوي • الزيوت • الدهون • الصلصة • المايونيز • كاتشا • الصلصة المشروبات • الحلوي ومنتجاتها
كلوروفيل Chlorophyll	أخضر	كلورفورم	٤١٢	المشروبات • البودنج • الحلوي • الزيوت • الدهون • الصلصة • المايونيز • كاتشا • الصلصة المشروبات • الحلوي ومنتجاتها
كلوروفيلين Chlorophyllin	أخضر	ماء	٤٠٥	المشروبات • البودنج • الحلوي • الزيوت • الدهون • الصلصة • المايونيز • كاتشا • الصلصة المشروبات • الحلوي ومنتجاتها
Synthetic colourants الصناعية				
التارتازين Tartazine	أصفر	ماء	٤٢٦	المشروبات • البودنج • الحلوي • الزيوت • الدهون • الصلصة • المايونيز • كاتشا • الصلصة المشروبات • الحلوي ومنتجاتها
سنت ست Sunset	أصفر	ماء	٤٨٥	المشروبات • البودنج • الحلوي • الزيوت • الدهون • الصلصة • المايونيز • كاتشا • الصلصة المشروبات • الحلوي ومنتجاتها
كارموسين Carmosine	أحمر	ماء	٥١٦	المشروبات • البودنج • الحلوي • الزيوت • الدهون • الصلصة • المايونيز • كاتشا • الصلصة المشروبات • الحلوي ومنتجاتها
أمارانث Amaranth	أحمر	ماء	٥٢٠	المشروبات • البودنج • الحلوي • الزيوت • الدهون • الصلصة • المايونيز • كاتشا • الصلصة المشروبات • الحلوي ومنتجاتها
بونكسيو Ponceau 4R	أحمر	ماء	٥٠٥	المشروبات • البودنج • الحلوي • الزيوت • الدهون • الصلصة • المايونيز • كاتشا • الصلصة المشروبات • الحلوي ومنتجاتها
أريثروسين Erythrosine	أحمر	ماء	٥٢٧	المشروبات • البودنج • الحلوي • الزيوت • الدهون • الصلصة • المايونيز • كاتشا • الصلصة المشروبات • الحلوي ومنتجاتها
أحمر ٢ ج Red 2G	أحمر	ماء	٥٣٢	المشروبات • البودنج • الحلوي • الزيوت • الدهون • الصلصة • المايونيز • كاتشا • الصلصة المشروبات • الحلوي ومنتجاتها
انديجو كارمين Endigo carmine	أزرق	ماء	٦١٠	المشروبات • البودنج • الحلوي • الزيوت • الدهون • الصلصة • المايونيز • كاتشا • الصلصة المشروبات • الحلوي ومنتجاتها
أزرق ف Blue V	أزرق	ماء	٦٣٨	المشروبات • البودنج • الحلوي • الزيوت • الدهون • الصلصة • المايونيز • كاتشا • الصلصة المشروبات • الحلوي ومنتجاتها
بريليان أزرق Brilliant blue	أزرق	ماء	٦٣٠	المشروبات • البودنج • الحلوي • الزيوت • الدهون • الصلصة • المايونيز • كاتشا • الصلصة المشروبات • الحلوي ومنتجاتها
أخضر س Green S	أخضر	ماء	٦٣٢	المشروبات • البودنج • الحلوي • الزيوت • الدهون • الصلصة • المايونيز • كاتشا • الصلصة المشروبات • الحلوي ومنتجاتها
بلاك بي ان Black BN	بفسجي	ماء	٥٧٠	المشروبات • البودنج • الحلوي • الزيوت • الدهون • الصلصة • المايونيز • كاتشا • الصلصة المشروبات • الحلوي ومنتجاتها

المصدر: Belitz and Grosch (1999)

وتشمل محسنات النكهة Flavouring agents مستخلصات الزيوت العطرية Essential oils والاسنسات Asences ونواتج التفاعلات الإنزيمية والتخميرات كما تشمل مركبات مشتقة تحضر صناعيا مثل صوديوم مولوجلوتامات Sodium miono glotamate الذى يعطى طعم اللحم أو النكهة اللحمية Meaty flavour، ويعرض الجدول رقم (٨٨) أنواع النكهة المختلفة فى الأغذية ومنتجاتها.

جدول (٨٨): أنواع النكهة المختلفة فى الاغذية ومنتجاتها

Onion	نكهة بصل	Fruity	نكهة الفاكهة
Sulfur	نكهة كبريتية	Sweet	نكهة حلوة
Strength	نكهة قوية	Milky	نكهة لبنية
Bitter	نكهة مرة	Creamy	نكهة كريمي
Smoky	نكهة مدخنة	Natural yogurt	نكهة الزبادي الطبيعي
Chemical	نكهة كيميائية	Cheddary	نكهة الجبن للتشدر
Rstvingeut	نكهة قابضة	Caramel	نكهة الكرمل
Rancid	نكهة زنخة	Nutty	نكهة الفلل او الجوزي
Sour	نكهة حامضية	Oily	نكهة زيتية
Meaty	نكهة لحمية	Grassy	نكهة عشبية
Fishy	نكهة سمكية	Buttery	نكهة دهلية
Processoed	نكهة مصنعة او معالجة	Salty	نكهة ملحية
Soapy	نكهة صابوني	Metalic	نكهة معدنية
Waxy	نكهة شمعية	Moldy	نكهة عفن
Tallowy	نكهة شحمية	Pungent	نكهة حريفة
Rotten	نكهة فاسدة	Vomity	نكهة قيء
Cardboard	نكهة كرتونية	Vinger	نكهة الخل
		Cheesy	نكهة جبن

والمحليات المضافة للأغذية ومنتجاتها تنقسم إلى محليات غذائية مثل السكروز Sucrose، الفراكٹوز fructose إلخ ومحليات غير غذائية مثل السكرين saccharin ولاسبارتام Aspartame وغيرها، ويمكن عرض وإيجاز أنواع المحليات وتقسيمها كما يلي:

محليات غير غذائية	محليات غذائية
Non-nutritive sweeteners	Nutritive sweeteners
Saccharine سكارين Acesulfame الاسبارتام K اسكلافام ك.	جلوكوز glucose، فراكٹوز fructose السكر المحول inert sugar - سكروز Sucrosp
Others محليات اخرى	Polyols سكريات عديدة
Sucralose سكاروليز - دولسين Thaumatococcin ثيوماتوسين Stevioside	لاكتيتول Lactitol مالتيتول Maltitol سوربيتول Sorbitol زيليتول Xylitol - شراب الجلوكوز Hydrogenated glucose syrup

والجدول رقم (٨٩) يوضح بعض خواص المحليات غير الغذائية وتقوم السكريات والمحليات بوظيفتها كمواد تحلية وبالإضافة إلى ذلك فإن لها خصائص أخرى فهي تؤثر على نكهة المنتج واللزوجة كما أن لها تأثير حافظ عند تركيز معين ٦٨ ٧٠% لما في المربي والجيلي والفاكهة المحفوظة بالسكر كما أن لها قدرة على امتصاص الماء والاحتفاظ بالرطوبة في الأغذية علاوة على أن المحليات مصدر للطاقة خاصة الأنواع الغذائية منها.

جدول (٨٩): بعض خواص المحليات غير الغذائية

Sweet-ener	Sweetness In relation to sucrose	After- Taste	Stability		ADI ⁿ (mg/kg body weight)
			In solution	During heating	
Acesulfame K	150x	Very slight, bitter	Stable	Stable	9.0
Aspartame	180x	Prolonged sweetness	Not stable in acid condi- tions	Unstable, sweetness may disappear	40.0
Cyclamate	30-60x	Chemical flavor	Relatively stable	Relatively stable	11.0
Saccharin	300x	Bitter metallic	Stable in pH<2.0	Relatively stable	2.5
Stevioside	100-300x	Bitter	Relatively stable	Relatively stable	Not evaluated
Talin	200-2500x	Licorice- like	Relatively stable	Stable at neutral to low pH	Not specified
Sucralose	600x	-	Stable	Stable	Not evaluated

بينما المحليات غير الغذائية عديمة الطاقة كما أن المحليات تحسن من القوام كما أنها تعتبر مواد مالئة Bulking agents ويمكن إيجاز خواص المحليات في الأغذية فيما يلي:

- ١- مواد تحلية Sweeteners.
- ٢- مواد مالئة Bulking agents مواد محسنة للقوام texturing agents معدل اللزوجة viscosity modified.
- ٣- مواد حافظة preservatives.

- ٤- تدخل فى عمليات ومعاملات التخمرات الصناعية.
- ٥- مواد مرطبة Humectant.
- ٦- مواد معدلة لنقطة التجمد freezing point modifier.
- ٧- مواد مكسبة للنكهة.
- ٨- مواد معدلة للتبلور cry stallization modifi.
- ٩- مواد مانعة للتسوس Anti cariogenile agents.
- ويوضح الجدول رقم (٩٠) الاستخدامات الغذائية لأنواع المحليات.

جدول (٩٠): الاستخدامات الغذائية للمحليات

Sweetener	Suitable food uses
Saccharin	Soft drinks, table-top sweeteners, dessert mixes, yogurt.
Cyclamates	Soft drinks, table-top sweeteners
Aspartame	Soft drinks, dry foods, ice cream, yogurt, fruit juices, table-top sweeteners
Aceaulfame K	Soft drinks, table top sweeteners
Sorbitol	Special dairy foods.
Xyllol	Chewing gum dietetic foods, pharmaceuticals
Sucrose	All foods
Fructose	Almost all foods

وتشمل المواد المضافة للأغذية والتي تتحكم فى الخصائص الوظيفية مجموعة من المركبات مثل المواد المستحلبة، المواد المكسبة للصلابة والتحكم فى الخواص الغروية والقوام ومواد الرغوة.

ويمكن إيجاز وعرض الاستخدامات المختلفة للمواد المضافة للأغذية فى مجال التصنيع الغذائى فى الجدول رقم (٩١).

جدول (٩١): الاستخدامات المختلفة للمواد المضافة في مجال التصنيع الغذائي

Clarifying	ترويق	Flavouring agents	مواد نكهة
Foaming	إنتاج رغوة	Flavour enhancing	إظهار نكهة
Leavening	مواد رفع	Colouring agents	مواد ملونة
Buffering	مواد منظمة	Colour retaining	المحافظة على اللون
Peeling	تقشير	Sweeteners	مواد محلية
Plastizing	مواد لائحة	Bleaching	أبيض لون
Preservator	حافظة	Texturizing	مكسبات قوام
Antioxidants	مضادة للأكسدة	Thickening	مكسبات تخانة
Neutralizing	تعادل	Creaming	إكساب قوام القشدة
Acidifying	تحميض	Fitining	الصلابة
Alkalizing	قلوية	Drying	تجفيف
Glazing	ترجيح	Whipping	خفق
Maturing	إنضاج (عجائن)	Conditioning	تكيف
Cill-proofing	مقاومة للتبريد	Sterilizing	تققيم
Anti-caking	مقاومة للتكتل	Dissolving	إذابة
Anti-drying	مقاومة للجفاف	Enriching	تدعيم
Anti-foaming	مانعة للرغوة	Emulsifying	استحلاب
Anti-hardening	مانعة للتصلب	Dispersing	انتشار
Anti-scattering	مقاومة للتشتت	Curing	انضاج
Anti-sticking	مقاومة للتلاصق	Stabilizing	تثبيت
Lining-containers	تبطين العبوة	Pressure-dispersing	موزعة ضغط
Air-replacing	إحلال هواء	Refining	تكرير
Water-rataining	منظلمات رطوبة	Sequestering	مزيلات أيونات معدنية
Water proofing	المحافظة على الرطوبة	Supplementing	تدعيم مغذيات

ولقد وضعت هيئة دستور الأغذية نظام للمجاميع الخاصة بالمواد الغذائية المتعلقة بالمواد المضافة كما يلي:

نظام المجاميع الخاصة بالمواد الغذائية المنبثقة عن المواصفات العامة لهيئة دستور الأغذية والمتعلقة بالمواد المضافة

رقم المجموعة	المواد الغذائية الداخلة فى نطاق كل مجموعة
01.0	منتجات الألبان فيما عدا المنتجات المبينة فى المجموعة (2.0)
10.0	الألبان والمشروبات التى أساسها الألبان
01.1.1	الألبان بما فيها لبن الماعز وتشمل الألبان المعقمة والمعاملة حراريا بدرجة حرارة مرتفعة ولمدة قصيرة جدا (UHT)
01.1.1.2	الزبدة الطبيعى
01.1.2	المشروبات التى أساسها الألبان سواء المنكهة أو المتخمرة مثل اللبن الشيكولاته الكاكاو الزبادى أو المشروبات التى أساسها شرش.
01.2	منتجات الألبان المتخمرة فيما عدا المنتجات المدونة تحت رقم 01.1.2
01.2.1	الألبان المتخمرة
01.2.1.1	الألبان المتخمرة غير المعاملة حراريا بعد التخمير
01.2.1.2	الألبان المتخمرة والمعاملة حراريا بعد التخمير
01.2.2	الألبان المتخثرة
01.3	اللبن المكثف (المركز) ومشابهاته
01.3.1	اللبن المكثف
01.3.2	المشروبات المستخدمة فى التبييض (كريمة قهوة)
01.3.3	الألبان المكثفة المحلاه (غير المنكهة والمنكهة) ومشابهاتها
01.4	القشدة ومشابهاتها
01.4.2	القشدة المعقمة أو المعاملة حراريا بدرجة حرارة مرتفعة ووقت قصير أو المخفوقة أو المنخفضة فى نسبة المواد الدهنية
01.4.3	القشدة المتخثرة
01.4.4	مشابهات القشدة

مسحوق اللبن (اللبن المجفف) والقشدة المجففة	01.5
اللبن المجفف والقشدة المجففة الطبيعية	01.5.1
مشابهات اللبن المجفف والقشدة المجففة	01.5.2
مخلوط اللبن المجفف والقشدة المجففة (الطبيعية أو المنكهة)	01.5.3
الجبن	01.6
الجبن غير الناضج	01.6.1
الجبن الناضج	01.6.2
الجبن كامل الناضج والمتضمن rind	01.6.2.1
Rind للجبن الناضج	01.6.2.2
مسحوق الجبن (للاستخدام فى صوص الجبن)	01.6.2.3
جبن الشرش	01.6.3
الجبن المطبوخ	01.6.4
الجبن المطبوخ بدون إضافات	01.6.4.1
الجبن المطبوخ المنكه باحتوائه على فواكه خضر لحوم وغيرها	01.6.4.2
مشابهات الجبن	01.6.5
جبن بروتين الشرش	01.6.6
الحلوى المبنية على أساس الألبان مثل الآيس كريم واللبن المبرد والبودنج والزبادى المحتوى على فواكه وغيرها.	01.7
الشرش ومنتجات الشرش فيما عدا جبن الشرش	01.8
الزيوت والدهون ومستحلبات الدهون (من نوع ماء فى زيت)	02.0
الزيوت والدهون الخالية تماما من الماء	02.1
الزبدة المنتجة من الزيوت & دهن اللبن منزوع الماء & Ghee	02.1.1
الزيوت والدهون النباتية	02.1.2
دهن الخنزير & شحوم البقر & زيت السمك & دهون حيوانات أخرى	01.2.3
المستحلبات الدهنية من نوع (ماء فى زيت)	02.2

المستحلبات على الأقل على ٨٠% مواد دهنية	02.2.1
الزبدة والزبدة المركزة	02.2.1.1
المارجرين ومشابهاته (خليط المارجرين والزبد)	02.2.1.2
المستحلبات الدهنية المحتوية على أقل من ٨٠% مواد دهنية	02.2.2
مثل المينارين	
المستحلبات الدهنية غير المبينة في القسم 02.2 والمتضمنة	02.3
مخاليط أو منتجات منكهة تعتمد على المستحلبات الدهنية	
الحلويات التي أساسها المواد الدهنية فيما عدا الحلويات التي	02.4
أساسها المنتجات اللبنية والمتضمنة في القسم 01.7	
المثلوجات الغذائية والمتضمنة الشربات والـ Sorbet	03.0
الفواكه والخضراوات (والتي تشمل على عيش الغراب	04.0
والفطريات والجذور والدرنات والبقوليات والطحالب البحرية)	
والنقل والبذور	
الفواكه	04.1
الفواكه الطازجة	04.1.1
الفواكه الطازجة غير المعاملة	04.1.1.1
الفواكه الطازجة والمعاملة سطحيًا	04.1.1.2
الفواكه المقشرة أو المجزأة	04.1.1.3
الفواكه المصنعة	04.1.2
الفواكه المجمدة	04.1.2.1
الفواكه المجففة	04.1.2.2
الفواكه المصنعة في الخل أو الزيت أو المحلول الملحي	04.1.2.3
الفواكه المعلبة أو المحفوظة في الزجاجات (المعاملة بالبسترة)	04.1.2.4
المربى والجيلي والمرملاد	04.1.2.5
المواد القابلة للفرد التي أساسها الفاكهة فيما عدا المنتجات	04.1.2.6
الغذائية الموضحة في القسم 04.1.2.5	
الفاكهة المعلبة	04.1.2.7
محضرات الفاكهة والتي يدخل في ضمنها لبث الفاكهة &	04.1.2.8

مehروس الفاكهة & الفاكهة المستخدمة فى التغطية ولبن الكاكاو	04.1.2.9
الحلوى التى أساسها الفاكهة والمتضمنة الحلوى التى أساسها	
الفاكهة المنكهة فى وجود الماء	04.1.2.9
منتجات الأغذية المتخمرة	04.1.2.1
الفاكهة المستخدمة كمواد مالئة فى الجاتوه	1
Fried الفاكهة المطبوخة أو المشوية	04.1.2.1
	2
الخضراوات (عيش الغراب والفطريات والجنور والدرنات	04.2
والبقوليات) والطحالب البحرية والنقل والبذور	
الخضراوات الطازجة والنقل والبذور	04.2.1
الخضراوات الطازجة غير المعاملة والنقل والبذور	04.2.1.1
الخضراوات الطازجة والمعاملة سطحيا والنقل والبذور	04.2.1.2
الخضراوات المقشرة والمقطعة والتى على صور شرائح	04.2.1.3
والنقل والبذور	
الخضراوات المصنعة & الطحالب البحرية والنقل والبذور	04.2.2
الخضراوات المجمدة	04.2.2.1
الخضراوات المجففة & الطحالب البحرية & النقل & البذور	04.2.2.2
الخضراوات والطحالب البحرية المصنعة بالخل أو الزيت أو	04.2.2.3
فى محلول ملحي أو فى صوص الصويا	
الخضراوات المعلبة أو المبسترة فى زجاجات أو المعقمة فى	04.2.2.4
أكياس	
بوريه الخضراوات والنقل والبذور مثل زبدة الفول السودانى	04.2.2.5
مستحضرات الخضراوات والنقل ولب البذور (مثل الحلويات	04.2.2.6
التى على أساسها الخضراوات & الصوص & الخضراوات	
المسكرة & خثرة فول الصويا) غير المجموعة 04.2.2.5	
منتجات الخضراوات المتخمرة	04.2.2.7
الخضراوات المطبوخة أو المشوية والطحالب البحرية	04.2.2.8
السكاكر	05.0

05.0	منتجات الكاكاو ومنتجات الشكولاته والتي تشمل على مشابهاتها وبديلات الشكولاته
05.1.1	خليط الكاكاو (مسحوق أو شراب)
05.1.2	المواد المائلة أو القابلة للفرد والتي على أساسها الكاكاو
05.1.3	منتجات الشكولاته ومنتجات الكاكاو (مثل الشكولاته باللبن & رقائق الشيكولاته والشيكولاته البيضاء) فيما عدا المجموعة المبينة في رقم 05.1.1 , 05.1.2 , 05.1.4
05.1.4	مشابهات الشكولاته وبدائل الشكولاته
05.2	الساكر والتي تشمل الطوفى الصلب والمرت & النوجه فيما عدا المنتجات المبينة تحت الرقم 05.1 , 05.3 , 05.4
05.3	اللبن
05.4	مكملات مثل المواد المستخدمة فى تغطية أسطح الساكر عدا الفواكه
06.0	الحبوب ومنتجات الحبوب والتي تشمل الدقيق والنشا المنتج من الجنور والدرنات والبقوليات فيما عدا منتجات المخابرز
	المبينة فى البند رقم 07.0
06.1	الحبوب الكاملة أو المكسرة أو التى على هيئة شرائح بما فيها الأرز
06.2	الدقيق والنشا
06.3	حبوب الإفطار بما فيها منتجات الشوفان الملفوفة أو الاسطوانية
06.4	الجائوه والمكرونة الأسطوانية الرفيعة ومشابهاتها (ورق الأرز & مكرونة الأرز الشعرية)
06.4.1	الجائوه الطازج والمكرونة الشعرية والمنتجات المماثلة
06.4.2	الجائوه المطبوخ مسبقا أو المجفف والمكرونة الشعرية والمنتجات المماثلة
06.5	الحلويات التى أساسها الحبوب والنشا (بودنج الأرز وبودنج التاييوكا)

06.6	العجائن السائلة (المستخدمة فى منتجات المخابز أو الأسماك أو الدواجن)
06.7	كعك الأرز (النوع الشرقى فقط)
07.0	منتجات المخابز
07.1	الخبز ومنتجات المخابز المتعارف عليها
07.1.1	الخبز واللفائف
07.1.2	البسكويت الرقيق فيما عدا البسكويت الرقيق الحلو
07.1.3	منتجات مخابز أخرى معروفة (مثل السميطة والفطير الإنجليزى)
07.1.4	منتجات مخابز مثل (أنواع الخبز المحشو وكسر الخبز)
07.1.5	منتجات مخابز مثل الخبز المعامل بالبخار أو الخبز القرص
07.2	منتجات المخابز المتميزة
07.2.1	الكيك & كعك صغير محلى & الفطائر (مثل الفاكهة المحشوة أو الكاسترد
07.2.2	منتجات مخابز أخرى متميزة (جوز الهند & الفطائر)
07.2.3	الخطاطات المستخدمة فى منتجات المخابز المتميزة مثل الكعك والفطائر المحلاه
08.0	اللحوم ومنتجات اللحوم بما فيها الدواجن ومنتجات على صور مختلفة
08.1	اللحوم الطازجة & الدواجن
08.1.1	اللحوم الطازجة & الدواجن كمنتجات على صور مختلفة & الكاملة أو المجزأة
08.2	اللحوم المصنعة والدواجن ومنتجات على صور مختلفة الكاملة أو المجزأة
08.2.1	اللحوم المعالجة المصنعة وغير المعاملة حراريا & الدواجن & ومنتجات على صور مختلفة الكاملة أو المجزأة
08.2.1.1	اللحوم المعالجة المصنعة وغير المعاملة حراريا (بما فيها اللحوم المملحة) & الدواجن & منتجات على صور مختلفة

الكاملة أو المجزأة	
اللحوم المعالجة والمصنعة على صورة مجففة وغير معاملة حراريا & الدواجن & منتجات على صور مختلفة الكاملة والمجزأة	08.2.1.2
اللحوم المصنعة بالتخمير وغير المعاملة حراريا & الدواجن ومنتجات على صور مختلفة الكاملة أو المجزأة	08.2.1.3
اللحوم المصنعة بالتخمير والمعاملة حراريا & الدواجن ومنتجات على صور مختلفة الكاملة أو المجزأة	08.2.2
اللحوم المصنعة بالتجميد & الدواجن ومنتجات على صور مختلفة الكاملة أو المجزأة	08.2.3
اللحوم المعالجة & الدواجن ومنتجات على صور مختلفة	08.3
اللحوم المعالجة وغير المعاملة حراريا & الدواجن ومنتجات على صور مختلفة	08.3.1
اللحوم المعالجة (بما فيها المملحة) وغير المعاملة حراريا & الدواجن ومنتجات أخرى على صور مختلفة	08.3.1.1
اللحوم المعالجة (بما فيها المملحة) واللحوم المتبلة المجففة وغير المعاملة حراريا & الدواجن ومنتجات أخرى على صور مختلفة	08.3.1.2
اللحوم المتبلة المتخمرة وغير المعاملة حراريا & الدواجن ومنتجات أخرى على صور مختلفة	08.3.1.3
اللحوم المتبلة والمعاملة حراريا & الدواجن ومنتجات على صور مختلفة	08.3.2
اللحوم المتبلة والمصنعة على صورة مجمدة & الدواجن ومنتجات أخرى على صور مختلفة	08.3.3
أغلفة تستخدم في الدقائف وغيرها	08.4
الأسماك ومنتجات الأسماك بما فيها الرخويات والقشريات	09.0
الأسماك الطازجة ومنتجاتها بما فيها الرخويات والقشريات	09.1
الأسماك الطازجة	09.1.1
الرخويات والقشريات الطازجة	09.1.1

- 09.2 الأسماك المصنعة ومنتجات الأسماك بما فيها الرخويات والقشريات
- 09.2.1 الأسماك المجمدة & شرائح الأسماك ومنتجاتها بما فيها الرخويات والقشريات
- 09.2.2 الأسماك المجمدة على صورة فطائر & شرائح الأسماك بما فيها الرخويات والقشريات
- 09.2.3 الأسماك المجمدة المفرومة ومنتجاتها المهروسة بما فيها الرخويات والقشريات
- 09.2.4 الأسماك المطبوخة أو المشوية ومنتجات الأسماك بما فيها الرخويات والقشريات
- 09.2.4.1 الأسماك المطبوخة ومنتجاتها
- 09.2.4.2 القشريات والرخويات المطبوخة
- 09.2.4.3 السمك المشوي ومنتجاته بما فيها الرخويات والقشريات
- 09.2.5 السمك المدخن & المجفف & المتخمّر والمحضر على صورة مملحة أو بدون بما فيها المنتجات من الرخويات والقشريات
- 09.3 الأسماك نصف المحفوظة (نصف المصنعة) ومنتجاتها بما فيها الرخويات والقشريات
- 09.3.1 الأسماك ومنتجات الأسماك بما فيها الرخويات والقشريات والمحضرة على صورة منقوع في ماء مالح من البحر أو على صورة جيلي
- 09.3.2 الأسماك ومنتجات الأسماك والتي تشمل على الرخويات والقشريات المملحة أو المحفوظة في محلول ملحي
- 09.3.3 بديلات السالمون & الكافيار (البطارخ) ومنتجات البطارخ السمكية الأخرى
- 09.3.4 الأسماك نصف المصنعة ومنتجاتها بما فيها الرخويات والقشريات (مثل معجون الأسماك) ما عدا المنتجات الموضحة في البند رقم 09.3.3 , 09.3.1
- 09.4 الأسماك المحفوظة على صورة معلبة أو المتخمرة ومنتجاتها بما فيها الرخويات والقشريات

الببيض ومنتجات الببيض	10.0
الببيض الطازج	10.1
منتجات الببيض	10.2
منتجات الببيض السائلة	10.2.2
منتجات الببيض المجمدة	10.2.3
منتجات الببيض المجففة أو المحضرة على صورة متخثرة	10.3
الببيض المحفوظ بما فيها منتجات الببيض المعلبة والمملحة والقلوية	10.3
منتجات الببيض التى أساسها الحلويات مثل الكاسترد	10.4
المحليات بما فيها العسل	11.0
السكر الأبيض والسكر نصف الأبيض (الأصفر) (سكروز) & سكر الفركتوز & سكر الجلوكوز (دكستروز) والزيلوز & والمحاليل السكرية والشراب & وكذلك السكريات المحولة جزئيا مثل المولاس & دبس السكر والسكر المستخدم كطبقة علوية	11.1
أنواع أخرى من السكريات والشراب مثل السكر البنى وشراب القيقب (شراب المابل)	11.2
العسل	11.3
المحليات بما فيها المحليات ذات درجة الحلاوة العالية	11.4
الأملاح & التوابل & الحساء & السلطات & المنتجات البروتينية	12.0
الملح	12.1
الأعشاب & التوابل & المتبلات (بما فيها بدائل الملح) والبهارات مثل المتبلات المستخدمة فى المكرونة المحضرة على شكل شرائط سريعة الإعداد	12.2
الخل	12.3
المسترد	12.4
الحساء والمرق	12.5
الحساء والمرق بما فيها المعلبة & المحفوظة فى زجاجات & والمجمدة	12.5.1

خلطات الحساء والمرق	12.5.2
الصلصلة ومشابهاتها	12.6
الصلصلة المستحلبة مثل صلصة البيض بالتوابل ومرق التوابل	12.4.1
الصلصلة غير المستحلبة مثل صلصة الطماطم المتبلّة (كاتشوب) وجبن الصوص وقشدة الصوص (الجبنّة أو القشدة المخلوطة بالصوص) ومرق اللحم ذو اللون البنى	12.6.2
خليط الصلصلة ومرق اللحم	12.6.3
الصلصلة النقية مثل صوص الصويا وصوص السمك	12.6.4
السلطة (مثل مكرون السلطة & بطاطس السلطة) والسندوتشات فيما عدا المبينة على أساس الكاكاو وجوز الهند المبينة فى بند	12.7
الخمائر والمنتجات المتشابهة	12.8
المنتجات البروتينية	12.9
الأغذية المحشّية والمستخدمّة فى نواحى تغذوية معينة	13.0
أغذية الأطفال (خلطات أغذية الأطفال)	13.1
أغذية الفطام للأطفال الرضع والأطفال فى مرحلة النمو	13.2
الأطعمة المغذية والمستخدمّة فى بعض الأغراض الطبية بما فيها المستخدمّة فى الأطفال الرضع والأطفال صغيرة السن	13.3
الخلطات الغذائية لتقليل الوزن والنحافة	13.4
الأطعمة المغذية (مثل الأغذية المكملّة للأغراض التغذوية) فيما عدا الأغذية المبينة فى 13.1 , 13.4	13.5
الأغذية المكملّة	13.6
المشروبات فيما عدا منتجات الألبان	14.0
المشروبات غير الكحولية	14.1
الماء	14.1.1
المياه المعدنية الطبيعية والمياه ذات المصادر الطبيعية	14.1.1.1
مياه المائدة (مياه الشرب العادية) وماء الصودا	14.1.1.2
عصائر الفاكهة والخضراوات	14.1.2
عصير الفاكهة المبستر (معلب أو معبأ فى زجاجات)	14.1.2.1

عصير الخضر المبستر (معلب أو معبأ فى زجاجات)	14.1.2.2
مركزات عصير الفاكهة (سائلة أو صلبة)	14.1.2.3
مركزات عصير الخضر (سائلة أو صلبة)	14.1.2.4
تكتار (شراب) الفواكه أو الخضر	14.1.3
نكتار الفاكهة المبستر (معلب أو معبأ فى زجاجات)	14.1.3.1
نكتار الخضر المبستر (معلب أو معبأ فى زجاجات)	14.1.3.2
نكتار الفاكهة المركز (سائل أو صلب)	14.1.3.3
نكتار الخضر المركز (سائل أو صلب)	14.1.3.4
المشروبات المنكهة والتي أساسها الماء بما فيها المشروبات الرياضية أو الإلكترونية والمشروبات الخاصة	14.1.4
المشروبات المحتوية على ثانى أكسيد الكربون	14.1.4.1
المشروبات غير المحتوية على ثانى أكسيد الكربون بما فيها	14.1.4.2
المشروبات المركزة (سائلة أو صلبة)	14.1.4.3
القهوة وبدائل القهوة والشاي ومستخلصات الأعشاب الطبية	14.1.5
ومشروبات أخرى حريفة من الحبوب والبقوليات فيما عدا الكاكاو	
المشروبات الكحولية بما فيها المشابهات عديمة الكحول	14.2
أو منخفضة فى نسبة الكحول	
مشروبات البيرة والمولت (الشعير المنبت)	14.2.1
شراب التفاح	14.2.2
الخمور	14.2.3
الخمير النقى المعتق	14.2.3.1
الخمير الفوار أو الرائع وشبيهه الخمير الفوار أو الرائع	14.2.3.2
الخمير المدعم والخمير الكحولى المنعش	14.2.3.3
الخمير ذو الرائحة المعتقة	14.2.3.4
خمير الفاكهة	14.2.4
الشراب المخمر	14.2.5
المشروبات الروحية	14.2.6
المشروبات الروحية المحتوية على أكثر من ١٥% كحول	14.2.6.1
المشروبات الروحية المحتوية على أقل من ١٥% كحول	14.2.6.2

- 15.0 الأغذية السافورى سريع التناول أو الأغذية الملوقة (اللذبة المشهيات) المعدة للاستهلاك مباشرة
- 15.1 الوجبات الخفيفة المستدة إلى البطاطس & الحبوب & الدقيق & النشا (والمنتجة من الجذور & الدرناات & البقوليات)
- 15.2 النقل المصنعة بما فيها خليط النقل أو المستخدمة فى التغطية (ومنها الفواكه المجففة)
- 15.3 الوجبات الخفيفة المستدة إلى الأسماك
- 16.0 مواد غذائية أخرى مركبة (مثل فطائر اللحم & اللحوم المفرومة & أطباق) وهى الأغذية والتي لا يمكن وضعها فى أى قسم من الأقسام المبينة من رقم (01-15)

REFERENCES

- Akoh, C.C. and Min, D.B. 1997. Food Lipids: Chemistry, Nutrition and biotechnology, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, HongKong.
- Alsmeyer, R.H., Cunningham, A.E. and Happich, M.L. 1974. Equations predicts PER from Amino Acids Analysis. J. Food Tech. (7). 34-40.
- AOAC, 1995. Official Methods of Analysis, 16th ed. AOAC International, Gaithersburg. MD.
- AOCS, 1996. Official Methods and Recommended Practices, Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats and Waxes, Section I, American Oil Chem Champaign, II.
- AOCS. 1980. Am. Oil Chem Soci. Official Methods of analysis.
- ASQC, 1987. American National Standards: Definitions, symbols, formulas and tables for control charts. Am. Soc. Quality control, Milwaukee, Wis.
- Aurand, L.W., Woods, A.E., and Wells, M.R. 1987. Food laws and regulations. Ch. 1, in Food Composition and Analysis, Van Nostrand Reinhold, New York.
- Ayi, B.K., Yuhas, D.A. and Deangelis, N.J. 1986. Simultaneous determination of vitamins B2 (riboflavin) and B6 (pyridoxine) in infant formula products by reverse phase liquid chromatography. J. Ass. Off. Analyt. Chem., 69, 56-9.

- Ball, G. 1998. Bioavailability and Analysis of Vitamins in Foods. Chapman and Hall London, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras.
- Ball, G.E.M. 1990. The application of HPLC to the determination of low molecular weight sugars and polyhydric alcohols in foods, a review, Food Chemistry 35: 117.
- Barna, E. and Dworschak, E. 1994. Determination of thiamine (vitamin B1) and riboflavin (vitamin B2) in meat and liver by high performance liquid chromatography. J. Chromat., A. 668, 359-63.
- Beckman Instruments. 1995. The Beckman Handbook of Applied Electrochemistry. Bulletin No. BR. 77944. Fullerton, CA.
- Belitz, H.D., and Grosch, W. 1987. Food Chemistry, Springer Verlag, Berlin.
- BeMiller, J.N., and Whistler, R.L. 1996. Carbohydrates. Ch. 4, in Food Chemistry, 3rd ed., O.R. Fennema (Ed.), Marcel Dekker, New York.
- Bernetti, R., Kochan, S.J. and Pienkowski, J.J. (1984). Karl Fischer determination of water in oils and fats: International Collaborative Study. J. AOAC 67, 299-301.
- Bligh, E.G. and Dyer, W.J. 1959. A rapid method of total lipid extraction and purification. Can. J. Biochem. Physiol. 37: 911-917.
- Boyles, M.J., and Wrolstad, R.E. 1993. Anthocyanin composition of red raspberry juice influences of cultivar proce

- ssing, and environmental factors. *Journal of Food Science* 58: 1135-1141.
- Bureau, J.L., and Bushway, R.J. 1986. HPLC determination of carotenoids in fruits and vegetables in the United States. *Journal of Food Science* 51: 128-130.
- Canjura, F.I., and Schwartz, S.J. 1991. Separation of chlorophyll compounds and their polar derivatives by high-performance liquid chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 39: 1102-1105.
- Cavins, J.F., Kwolek, D.R., Inglett, G.E., and Cowen J.C. 1972. Amino acid analysis of soybean meal: Interlaboratory study. *Journal of the Association of Official Chemists* 55: 686-694.
- Chan, H. 1987. Autoxidation of unsaturated lipids. Academic press, London.
- Chan, S.; Peterson R. and HO C. 1978. Chemistry of Deep Fat Fried Flavour. In lipids as source of flavour (Ed. Surpan M.) pp. 18, ACS symposium Series, 75 Washington.
- Chaplin, M.F. and Kennedy, J.F. (Ed.). 1994. Carbohydrate Analysis. A practical Approach, 2nd ed. IRI, Press, Oxford, UK.
- Chase, G.W., Landen, W.O. Jr, Soliman, A.G.M. and Eitenmiller, R.R. 1993. Method modification for liquid chromatographic determination of thiamine., riboflavin, and pyridoxine in medical foods. *J. AOAC Int.*, 76, 1276-80.

- hristie, W.W. 1982. Lipid Analysis. Isolation, Separation. Identification, and Structural Analysis of Lipids, 2nd ed. Pergamon Press, Oxford.
- rosby, P.B. 1979. Quality is free. Mentor Books, New York.
- ross, H.R. 1996. HACCP pivotal change for the meat industry. Food Tech. 50(8): 236.
- zuchajowska, Z., Pomeranz, Y. and Jeffers, H.C. 1989. water activity and moisture content in dough and bread. Chem. 66: 128-132.
- awson, K.R., Unklesbay, N.F. and Hedrick, H.B. 1988. HPLC determination of riboflavin, niacin, and thiamin in beef, pork, and lamb after alternate heat-processing methods. J. Agric. Food Chem. 36, 1176-9.
- ibois, M., Gilles, K.A., Hamilton, J.K., Rebers, P.A., and Smith, F. 1956. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. Analytical Chemistry 28: 350.
- ipey, H.P., and Fore, S.P. 1970. Determination of residual solvent in oilseed meals and flours: Volatilization Society 47: 231-233.
- enmiller, R.R., and DeSouza, S. 1985. Niacin, in Methods of Vitamin Assay, 4th ed., J. Augustin, B.P. Klein, D.A. Becker, and P.B. Venugopal (Eds), 389-392 and 393-397. John Wiley & Sons, New York.
- Al-Kalyoubi, M.H. 1981. Physico-chemical studies on the Oils of Some Nile Fish. Ph.D. Thesis Food Sci., Fac. Agric., Ain Shams Univ., Cairo Egypt.

- El-Samkary, M.A., Yousif, E.I., El-Shatanovi, G.A. and Abd El-Razik, M.M. 1997. Application of hazard analysis critical control points (HACCP) programs in poultry meat. Proceeding of International Conf. for food industries Quality control. Alex. Egypt.
- FAO/WHO. 1990. Protein Quality Evaluation Report of the Joint FAO/WHO Expert Consultation on Protein Quality Evaluation. Held in Bethesda, MD, Dec. 4-8, 1989. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome, Italy.
- FAO/WHO. 1992. Codex Alimentarius. 2nd ed, Vols. 1-13. Joint FAO/WHO Food Standards Programme. Codex Alimentarius Commission. Food and Agriculture Organization of the United Nations / World Health Organization. Rome, Italy.
- Feliman, J.K., Artz, W.E., and Tassinari, P.D. 1982. Simultaneous determination of thiamin and riboflavin in selected foods by high-performance liquid chromatography. J. Food Sci., 47, 2048-2067.
- Fennema, O.R., 1976. Principle of Food Science. Part 1, Food Chemistry. Marcel Dekker, Inc.
- Fernando, S.M. and Murphy, P.A. 1990. HPLC determination of thiamin and riboflavin in soybeans and tofu. J. Agric. Food Chem., 38, 163-7.
- Finglas, P.M. and Faulks, R.M. 1984. The HPLC analysis of thiamin and riboflavin in potatoes. Food Chem., 15, 37-44.

- Friedman, M. 1996. Nutritional value of proteins from different food sources. A review. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44: 6-29.
- Fritsch, C.W., and Gale, J.A. 1977. Hexanal as a measure of rancidity in low fat foods. *Journal of the American Oil*
- Fulks, F.T. 1991. Total Quality Management. *Food Tech.* 45 (6): 96-100.
- Giese, J. 1993. In-line sensors for food processing. *Food Technology* 47 (5): 87-95.
- Golomski, W.A. 1993. Total Quality Management and Food Industry. Why is it important? *Food Tech.* 47(5): 74-79.
- Golomski, W.A. 1994. ISO 9000-The global perspective. *Food Technology* 48(12): 57-59.
- Gray, J.I. 1978. Measurement of lipid oxidation: A review. *Food Technology* 55: 539-546.
- Hagg, M. 1994. Effect of various commercially available enzymes in the liquid chromatographic determination with external standardization of thiamine and riboflavin in foods. *J. AOAC Int.*, 77, 681-6.
- Hamilton, R.J. and Rossell, J.B. 1986. *Analysis of Oils and Fats*. Elsevier Applied Science, London.
- Hanahan, D.J., Brock erhoff, H. and Barron, E.J. 1960. The site of attack of phospholipids (lecithinase) A on lecithin: A re-evaluation, position of fatty acids on lecithin and triglycerides. *J. Biol. Chem.* 235: 1917.

- Harris, D.C. 1995. Quantitative chemical Analysis, 4th ed., W. Freeman, New York.
- Hasselmann, C., Franck, D., and Grimm, P. 1989. High-performance liquid chromatographic analysis of thiamin and riboflavin in dietetic foods. *J. Micronutr. Anal*, 5, 269-79.
- Hawthorne, S.B., Galy, A.B., Schmitt, V.O., and Miller, D.J. 1995. Effect of SFE flow rate on extraction rates: Classifying sample extraction behavior *Analytical Chemistry* 67: 2723-2732.
- Hicks, K.B. 1988. High-performance liquid chromatography of carbohydrates. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry* 46: 17.
- Hsu, H.W., Satterlee, L.D., and Miller, G.A. 1977. A multi-enzyme technique for estimating protein digestibility. *Journal of Food Science* 42: 1269-1273.
- Huang, A.S., and von Elbe, J.H. 1985. Kinetics of the degradation and regeneration of betanine. *Journal of Food Science* 50: 1115-1120, 1129.

5th ed. John Wiley & Sons, New York.

International Organization for Standardization. 1996. ISO 9000 International Standards for Quality Management, 6th ed. International Organization for Standardization, New York.

IUPAC, 1979. Standard Methods for the analysis of oils, fats and derivatives 6th ed. C. paquot (ed). Pergamon press, New York.

- IUPAC, 1987. Standard Methods for Analysis of Oils, Fats, and Derivatives, 7th ed. and supplements. International Union of Pure and Applied Chemistry, Commission on Oils, Fats and Derivatives, C. Paquot and A. Hautfenne (Eds). Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Jacobs, M.B. 1962. The chemical analysis of food and food products. 3rd ed. D. Van Nostrand, Toronto, New York, London.
- JECFA. 1992. Compendium of Food Additive Specifications, Vols. 1 and 2 with supplements. Joint FAO/WHO Committee on Food Additives (JECFA). 1956-1990. FAO Food and Nutrition Paper 52/1&2 with supplements. Rome, Italy.
- Joslyn, M.A. 1970. Methods in Food Analysis, 2nd ed. Academic Press, New York.
- Kamman, J.F., Labuza, T.P. and Warthesen, J.J. 1980. Thiamin and riboflavin analysis by high performance liquid chromatography. J. Food Sci., 45, 1497-9, 1504.
- Kathleen, W. and N. Eskin. 1992. Methods to Assess Quality and Stability of Oils and Fat-containing Foods. AOCS Press Champaign, Illinois.
- Khachik, F., Beecher, G.R., and Whittaker, N.F. 1986. Separation, identification and quantification of the major carotenoid and chlorophyll constituents in extracts of several green vegetables by liquid chromatography. Journal of Agricultural and Food Chemistry 34: 603-616.
- King, J.W., Johnson, J.H., and Friedrich, J.P. 1989. Extraction of fat tissue from meat products with supercritical carbon

- dioxide. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 37: 951-954.
- Kneifel, W., Ulberth, F. and Winkler-Macheiner, U. 1987. HPLC methods for the simultaneous determination of retinol and tocopherol in butter and whole-milk powder. *Deutsche Lebensm. Rundschau*, 83, 137-9 (in German).
- Lawrence, J.F., Lancaster, F.E., and Conacher, H.B.S. 1981. Separation and detection of synthetic food colors by ion pair high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography* 210: 168-173.
- Lee, S.C., and Prosky, L. 1995. International survey on dietary fiber, definition, analysis, and reference materials. *Journal of AOAC International* 78: 22-36.
- Lessin, W.J., Catignani, G.L., and Schwartz, S.J. 1997. Quantification of cis trans isomers of provitamin A carotenoids in fresh and processed fruits and vegetables. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45: 3728-3732.
- Lopez-Hernande, J., Vazquez-Oderiz, L., Vazquez-Blanco, E., Romero-Rodriguez, A. and Simal-Lozano, J. 1993. HPLC determination of major pigments in the bean *Phaseolus vulgaris*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 41: 1613-1615.
- Lou, X., Janssen, H.G., and Gramers, C.A. 1997. Parameters affecting the accelerated solvent extraction of polymeric samples. *Analytical Chemistry* 69(8): 1598-1603.

- Lund, D. 1988. Nutritional Evaluation of food processing (E. Karmas and R. Harris eds.) 3rd. pp 319-354. Van Nostrand, New York.
- Mauro, D.J. and Wetzel, D.L. 1984. Simultaneous determination of thiamine and ribflavin in enriched cereal based products by high-performance liquid chromatography using selective detection. *J. Chromat.*, 299, 281-7.
- Melton, S.L. 1983. Methodology for following lipid oxidation in muscle foods. *Food Technology* 37(7): 195-111, 116.
- Mosse, J. 1990. Nitrogen to protein conversion factor for ten cereals and six legumes or oilseeds. A reappraisal of its definition and determination. Variation according to species and to seed protein content. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 38: 18-24.
- National Academy of Sciences. Food Chemicals Codex, 1996. 4th ed., Food and Nutrition Board, National Research Council, National Academy Press, Washington, DC.
- Nawar, W.W. 1996. Lipids, Ch. 5, in *Food Chemistry*, 3rd ed., pp. 225-319. O.R. Fennema (Ed.). Marcel Dekker, New York.
- Nelson, P.E., and Tressler, D.K. 1980. *Fruit and Vegetable Juice Process Technology*, 3rd ed. AVI Publishing, Westport, CT.
- NIIPA. 1993. Implementation of HACCP in a food processing plant. *Journal of Food Protection* 56: 548-554.
- Nieson, S.S. 1988. *Food Analysis* 2nd ed. An Aspen Publication. Aspen Publishers. Inc., Gaithersburg, Maryland.

- dimensional electrophoresis of proteins. *Journal of Biological Chemistry* 250: 4007-4021.
- Ollilainen, V., Vahteristo, L., and Uusi-Rauva, A.. 1993. The HPLC determination of total thiamin (vitamin B1) in foods. *J. Food Comp. Anal.*, 516, 152-65.
- Panfili, G., Manzi, P. and Pizzoferrato, L. 1994. High-performance liquid chromatographic method for the simultaneous determination of tocopherols, carotenes, and retinol and its geometric isomers in Italian cheescs. *Analyst, Lond.*, 119, 1161-5.
- Paterson, G.R., Otter, D.E., and Hill, J.P. 1995. Application of capillary electrophoresis in the identification of phenotypes containing the B-lactoglobulin C variant. *Journal of Dairy Science* 78: 2637-2644.
- Pearson, D. 1976. *The chemical analysis of foods*. 7th ed. P. 496-497. Churchill Livingstone, Edinbergh, London and New York.
- Pelletier, O. 1985. Vitamin C (L-ascorbic and dehydro-L-ascorbic acid), in *Methods of Vitamin Assay*, 4th ed., J. (Eds.), pp. 334-336, John Wiley & Sons, New York.
- Pomeranz, Y. and Melon, C. 1994. *Food Analysis: Theory and Practice*, 3rd ed. Champan & Hall, New York.
- Rees, D.I. 1989. Determination of nicotinamide and pyridoxine in fortified food products by HPLC. *J. Micronutr. Anal.*, 5, 53-61.

- Reyes, E.S.P. and Subryan, L. 1989. An improved method of simultaneous HPLC assay of riboflavin and thiamin in selected cereal products. *J. Food Comp. Anal.*, 2, 41-7.
- Reynolds, S.L. and Judd, H.J. 1984. Rapid procedure for the determination of vitamins A and D in fortified skimmed milk powder using high-performance liquid chromatography. *Analyst*, Lond., 109, 489-92.
- Rhee, K.S., and Watts, B.M. 1966. Evaluation of lipid oxidation in plant tissues. *Journal of Food Science* 31: 664-668.
- Richter, B.E., Jones, B.A., Ezzell, J.L., and Porter, N.L. 1996. Accelerated solvent extraction: A technique for sample preparation. *Analytical Chemistry* 68 (6): 1033-1039.
- Rodricks, J.V. 1996. Safety, Assessment of New Food Ingredients. *Food Tech.* 50(3): 114-117.
- Satterlee, L.D., Marshall, H.F., and Tennyson, J.M. 1979. Measuring protein quality, *Journal of American Oil Chemist* -109.
- Schwartz, S.J., and Lorenzo, T.V. 1990. Chlorophylls in foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 29(1): 1-17.
- Schwartz, S.J., and von Elbe, J.H. 1980. Quantitative determination of individual betacyanin pigments by high-performance liquid chromatography. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 28: 540-543.
- Schwartz, S.J., and von Elbe, J.H. 1983. Kinetics of chlorophyll degradation to pyropheophytin in vegetables. *Journal of Food Science* 48: 1303-1306.

- Schwartz, S.J., Woo, S.L., and von Elbe, J.H. 1981. High-performance liquid chromatography of chlorophylls and their derivatives in fresh and processed spinach. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 29: 533-535.
- Sims, A. and Shoemaker, D. 1993. Simultaneous liquid chromatographic determination of thiamin and riboflavin in selected foods. *J. AOAC Int.*, 76, 1156-60.
- Snyder, J.L., Grob, R.L., McNally, M.E., and Oostdyk, T.S. 1992. Comparison of supercritical fluid extraction with classical sonication and Soxhlet extractions for selected pesticides. *Analytical Chemistry* 64: 1940-1946.
- Somogyi, M. 1952. Notes on sugar determination, *Journal of Biological Chemistry* 195: 19.
- Southgate, D.A.T. 1969. Determination of carbohydrates in foods. II. Unavailable carbohydrates. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 20: 331-335.
- Stancher, B. and Zonta, F. 1983. HPLC of fat-soluble vitamins in cheese. New method for determining the total biological activity of vitamins A and E. *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 60, 371-5 (in Italian).
- Steinke, F.H., Prescher, E.E., and Hopkins, D.T. 1980. Nutritional evaluation (PER) of isolated soybean protein and combinations of food proteins. *Journal of Food Science* 45: 323-327.
- Surak, I.G., and Simpson, K.E. 1994. Using ISO 9000 standards as a quality framework *Food Technology* 48(12): 63-65.

- Surak, J.G. and Mc Anelly, J.K. 1992. Educational programs in Quality for the food processing industry. *Food Tech.* 46 (6): 80-90.
- Surrey, K. 1964. Spectrophotometric method for determination of lipoxidase activity. *Plant Physiology* 39: 65.
- Suzanne Nielsen, S. (Ed.). 1998. *Food Analysis* 2nd ed. An Aspen Publication, Aspen Publisher, Inc., Gaithersburg, Maryland.
- Swallow, K.W., and Low, N.H. 1990. Analysis and quantitation of the carbohydrates in honey using high-performance liquid chromatography. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 38: 1828.
- Swedberg, S. 1997. Capillary Electrophoresis: Principles and applications. Ch. 9 in: *Instrumental Methods in Food Analysis*, J.R.J. Pare and J.M.R. Belanger (Eds.) pp. 367-394, Elsevier Science, New York.
- Takeoka, G.R., Dao, L.T., Full, G.H., Wong, R.Y., Handen, L.A., Edwards, R.H. and Berrios J.D.J. 1997. Characterization of black bean (*Phaseolus vulgaris* L.) anthocyanins *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45: 3395-3400.
- Taylor, S.L., King, J.W., and List, G.R. 1993. Determination of oil content in oilseeds by analytical supercritical fluid

Society 70(4): 437-439.
- Theander, O. and Westerlund, E. 1986. Studies on dietary fiber, 3. Improved procedures for analysis of dietary fiber. *J. of Agric. And Food Chem.* 34: 330-336.

- Timberlake, C.F., and Bridle, P. 1971. The anthocyanins of apples and pears: The occurrence of acyl derivatives. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 22: 509-513.
- Torten, J., and Whitaker, J.R. 1964. Evaluation of the biuret and dye-binding methods for protein determination in meats, *Journal of Food Science* 29: 168-174.
- US, Department of Agriculture, Agricultural Research Service. 1997. USDA Nutrient Database for Standard References, Release 11-1 Nutrient Data Laboratory Home. Page, <http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp>.
- Vernon, L.P. 1960. Spectrophotometric determination of chlorophylls and pheophytins in plant extracts. *Analytical Chemistry*, 32: 1144-1150.
- Wang, H., Nair, M.G., Iezzoni, A.F., Strasburg, G.M., Booren, A.M., and Gray, J.I. 1997. Quantification and characterization of anthocyanins in balaton tart cherries. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45: 2556-2560.
- Weber, K., and Osborn, M. 1969. The reliability of molecular weight determinations by dodecyl sulfate-polyacrylamide gel electrophoresis. *Journal of Biological Chemistry* 244: 4406-4412.
- Wehling, R.L. and Wetzel, D.L., 1984. Simultaneous determination of pyridoxine, riboflavin, and thiamin in fortified cereal products by high-performance liquid chromatography. *J. Agric. Food Chem.*, 32, 1326-31.
- White, P.J. 1991. Methods for measuring changes in deep-fat frying oils. *Food Technology* 45(2): 75-80.

- Wickroski, A.F. and McLean, L.A. 1984. Improved reverse phase liquid chromatographic determination of vitamins A and D in fortified milk. *J. Ass. Off. Analyt. Chem.*, 67, 62-5.
- Widicus, W.A. and Kirk, J.R. 1979. High performance liquid chromatographic determination of vitamins A and E in cereal products. *J. Ass. Off. Analyt. Chem.*, 62, 637-41.
- Williams, A.P. 1988. Determination of amino acids. In *HPLC in Food Analysis*, 2nd ed. R MacRase (Ed.), pp. 441-470. Academic Press, Boca Raton, FL.
- Williams, D.C., Lim, M.H., Chen, A.O., Pangborn, R.M. and Whitaker, J.R. 1986. Blanching of vegetables for freezing-Which indicator enzyme to use. *Food Technology* 40(6): 130.
- Wills, R.B.H., Wimalasiri, P. and Greenfield, H. 1985. Comparative determination of thiamin and riboflavin in foods by high-performance liquid chromatography and fluorometric methods. *J. Micronutr. Anal.*, 1, 23-9.
- Wimalasiri, P. and Wills, R.B.H. 1985. Simultaneous analysis of thiamin and riboflavin in foods by high-performance liquid chromatography. *J. Chromat.*, 318, 412-16.
- Wong, D.W. 1989. *Mechanism and Theory in Food Chemistry*. AVI., Van Nostrand Reinhold, New York.
- World Health Organization. 1985. *Energy and Protein Requirements*. Joint FAO/WHO/UNU Expert Consultation. WHO Tech. Rept. Ser. No. 724. World Health Organization, Geneva, Swizerland.

- Young, V.R., and Pellett, P.L. 1991. Protein evaluation, amino acid scoring and the Food and Drug Administration. Food Labeling Regulations. J. Nutrition, 121: 145-150.
- Zamarreno, M.M.D., Perez, A.S., Perez, C.G. and Mendez, J.H. 1992. High-performance liquid chromatography with electrochemical detection for the simultaneous determination of vitamin A., D3 and E in milk. J. Chromat., 623, 69-74.
- Zhang, Q., Cavalieri, R.P., Powers, J.R., and Wu, J. 1991. Measurement of lipxygenase activity in homogenized green bean tissue. Journal of Food Science 56: 719.

ملاحق الكتاب

APPENDICES

- بعض الاختصارات العلمية المستخدمة في مجال تحليل الأغذية ومنتجاتها .
- بعض العلاقات والتحويلات المستخدمة في مجال تحليل الأغذية ومنتجاتها .
- طرق تحليل الفيتامينات .
- بعض الأمثلة الخاصة بجدول تحليل الأغذية .

قائمة بالرموز والاختصارات الهامة في مجال تحليل الاغذية
List of Abbreviations

%	Percent
A	Absorbance
A	acetylenic group
AACC	American Association of Cereal Chemists
AAS	Atomic absorption spectroscopy
AAS	Amino acids score
ABTS	-azino-d-(3-ethyl-benzthiazoline sulfonate)
AC	alternating current
ACM	alkaline contaminant materials
ADC	analog-to-digital converter
ADP	adenosine- -diphosphate
ADP	Adenosine diphosphate
AES	atomic emission spectroscopy
AI	artificial intelligence
AMS	Agricultural Marketing Service
AOAC	Association of Official Analytical Chemists
AOCS	
AOM	active oxygen method
APCI	atmospheric pressure chemical ionization
APHA	American Public Health Association
ART-FTIR	attenuated total reflection-Fourier transform infrared
ASCII	American Standard for Information Interchange
ASE	accelerated solvent extraction
ASTM	American Socociety for Testing Materials
ATIC	American Type Culture Collection
ATP	adenosine- -triphosphate
ATP	Adenosine Tri phosphate

ATR	attenuated total reflectance
BCA	bicinchoninic acid
BCD	binary coded decimal
BCR	Community Bureau of Reference
Bc	Baume modulus
BGG	bovine gamma globulin
BHA	butylated hydroxyanisole
BHT	butylated hydroxytoluene
BOD	biochemical oxygen demand
Br	Branched
BSA	bovine serum albumin
BSDA	<i>Bacillus streothermophilis</i> disk assay
BV	biological value
C	Concentration
C	Cis
CAST	calf antibiotic and sulfa test
CDC	Centers for Disease Control
CER	Code of Federal Regulations
Cf	commercial factor _q
CGMP	Current Good Manufacturing Practices
CI	chemical ionization
CI	confidence interval
CID	charge injection device
CID	Commercial Item Description
CIE	
CLND	chemiluminescent nitrogen detector
CMC	critical micelle concentration
CNBr	cyanogen bromide
C°	Centigrade
CO	Omega

COD	chemical oxygen demand
C-PER	calculated protein efficiency ratio
CPMG	Carr Purcell Meiboom Gill
CPU	central processing unit
CQC	2,6-dichloroquinonechloroimide
CV	coefficient of variation
CVM	Center for Veterinary Medicine
CW	continuous wave
DAL	defect action level
DC	direct current
DC	dielectric constant
DC	Dissociation constant
DC-PER	discriminant calculated protein efficiency ratio
DE	degree of esterification
DEC	Digital Equipment Corporation
DF	Dietary fibre
DHHS	Department of Health and Human Services
DMD	D-malate dehydrogenase
DMSO	dimethyl sulfoxide
DMTA	dynamic mechanical thermal analysis
DNFB	1-fluoro-2,4-dinitrobenzene
DNP	Dinitrophenyl
DRV	Daily Reference Value
DSC	differential scanning calorimetry
DSHEA	Dietary Supplement Health and Education Act
DTA	differential thermal analysis
DTNB	-thiobis-2-nitrobenzoic acid
Dwb	dry weight basis
E	ethylenic group
EAAI	Essential amino acids index

EC	electrical conductivity
ECD	electron capture detector
EDS	energy dispersive spectroscopy
EDTA	ethylenediaminetetraacetic acid
EEC	European Economic Community
EFA	Essential fatty acids
EI	electron impact
EIA	enzyme immunoassay
ELCD	electrolytic conductivity detector
ELISA	enzyme linked immunosorbent assay
EMF	electromotive force
EMS	environmental management system
EPA	Environmental Protection Agency
EPR	electron paramagnetic resonance
Eq	Equivalent
ERH	equilibrium relative humidity
ES	emulsion stability
ESA	electrokinetic sonic amplitude
ESI	electrospray interface
ESR	electron spin resonance
FFA	Free fatty acids
FOS	food oil sensor
FR	free radical
FS	foaming stability
GLC	Gas liquid chromatography
HCCP	hazard analysis critical control point
HPLC	High performance liquid chromatography
IEC	ion exchange chromatography
IEP	Isoelectric point
IR	Infra-red

ISO	international standards organization
IV	iodine value
M	Molarity
MC	moisture content
N	Normality
NAS	National Academy Science
NB	Nitrogen balance
NIST	National Institute of Standards and Technology
NLEA	Nutrition Labeling and Education Act
NMPS	National Marine Fisheries Service
NMR	nuclear magnetic resonance
NMR	nucleic magnetic resonance
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
NPD	nitrogen phosphorus detector or thermionic detector
NPR	net protein ratio
NPR	Net protein ratio
NPU	net protein utilization
NRC	National Research Council
NSSP	National Shellfish Sanitation Program
O/w	oil-in-water
O/w/o	oil-in-water-in-oil
OCI	Organochlorines
ODS	Octadecylsilyl
OP	Organophosphate
OPA	O-phthalaldehyde
ORD	Optical rotatory dispersion
OSI	oil stability index
PAGE	polyacrylamide gel electrophoresis
PAM I	Pesticide Analytical Manual, Volume I
PAM II	Pesticide Analytical Manual, Volume II

PC	paper chromatography
PCBs	polychlorinated biphenyls
PCR	principal components regression
PCS	rapid scan correlation
PD	protein digestability
PDCAAS	protein digestibility-corrected amino acid score
PER	protein efficiency ratio
PFGSE	pulsed field gradient spin echo
PI	isoelectric point
PID	photoionization detector
PLS	partial least squares
PMO	Pasteurized Milk Ordinance
PMT	photomultiplier tube
Ppb	parts per billion
Ppm	part per million
PRAR	Rebuttable Presumption Against Registration
PteGln	Pteroylglutamate
PUFA	polyunsaturated fatty acids
PV	peroxide value
PVPP	Polyvinylpolypyrrolidone
QA	quality assurance
QC	quality control
QS	quality system
R	Radical
RAC	raw agricultural commodity
RDA	recommended daily allowance
RDI	Reference Daily Intake
RF	Radiofrequency
Rf	Rate of flow
RGB	red green blue

RI	refractive index
RI	Refractive index
RIA	Radioimmunoassay
R _m	Rate of migration
RP	Reducing power
Rpm	revolutions per minute
RRT	relative retention time
R _t	Retention time
S	Saturation
S/L	solid/liquid
SASO	Saudi Arabian Standards Organization
SD	standard deviation
SDS	sodium dodecyl sulfate
SDS-PAGE	sodium dodecal
SE	standard error of the mean
SEC	size-exclusion chromatography
SEF-GC	supercritical fluid extraction-gas chromatography
SEM	scanning electron microscopy
SFC	solid fat content
SFC	supercritical-fluid chromatography
SFE	supercritical fluid extraction
SFI	solid fat index
SI	solubility index
SIM	selected ion monitoring
SNF	solids-not-fat
SNIF-NMR	site-specific natural isotope fractionation-NMR
SO	sulfite oxidase
SPE	solid-phase extraction
SPME	solid-phase microextraction
SQC	statistical quality control

SRMs	single residue methods
STOP	swab test on premises
T	Trans
TBA	thiobarbituric acid
TBA	thiobarbutric acid
TBARS	TBA reactive substances
TC	Thermal conductivity
TCD	thermal conductivity detector
TE	tocopherol equivalents
TEMED	Tetramethylethylenediamine
TGA	thermogravimetric analysis
TIC	total ion current
TLC	thin-layer chromatography
TLC	thin layer chromatography
TMA	thermomechanical analysis
TMCS	Trimethylchlorosilane
TMS	Trimethylsilyl
TNBS	trinitrobenzenesulphoric acid
TOC	total organic carbon
TOF	time-of-flight
TPA	texture profile analysis
TS	total solids
TS-MS	thermospray-mass spectrometry
TSP	Thermospray
TSS	total soluble solids
TSUSA	Tariff Schedules of the United States of America
TTA	total titratable acidity
US	Unsaturation
USCS	United States Customs Service
USDA	United States Department of Agriculture

USRDA	United States Recommended Dietary Allowance
UV	Ultraviolet
UV-Vis	ultraviolet-visible
Vis	Visible
VPP	vegetable protein product
W/o/w	water-in-oil-in-water
Wa	water activity
Wwb	wet weight basis

Standard Single Letter Notations And Abbreviations For The Well Known Amino Acids

Amino Acids and Their Previous / New Abbreviations

Alanine	Ala	A	Asparagine	Asn	N
Cysteine	Cys	C	Proline	Pro	P
Aspartic acid	Asp	D	Glutamine	Gln	Q
Glutamic acid	Glu	E	Arginine	Arg	R
Phenylalanine	Phe	F	Serine	Ser	S
Glycine	Gly	G	Threonine	Thr	T
Histidine	His	H	Valine	Val	V
Isoleucine	Ile	I	Tryptophan	Trp	W
Lysine	Lys	K	Tyrosine	Tyr	Y
Leucine	Leu	L	Glutamate or		
Methionine	Met	M	Glutamine	Glx	Z

بعض العلاقات والتحويلات المستخدمة في مجال تحليل الأغذية

The International System of Units (SI)

<i>Quantity</i>	<i>Unit</i>	<i>Symbol</i>
Length	Metre	M
Mass	Kilogramme	Kg
Time	Second	S
electric current	Ampere	A
Temperature	Kelvin	K
luminous intensity	Candela	Cd

Prefixes for SI Units

Fraction	Prefix	Symbol
10^{-1}	Deci	D
10^{-2}	Centi	C
10^{-3}	Milli	M
10^{-6}	Micro	U
10^{-9}	Nano	N
10^{-12}	Pico	P
10^{-15}	Femto	F
10^{-17}	Atto	A

Fraction	Prefix	Symbol
10	Deka	Da
10^2	Hecto	H
10^3	Kilo	K
10^6	Mega	M
10^9	Giga	G
10^{12}	Tera	T
10^{15}	Peta	P
10^{18}	Exa	E

Recommended Values of Physical Constants

Physical constant	Symbol	Value
acceleration due to gravity	g	9.81 m s^{-2}
Avogadro constant	N_A	$6.022\ 05 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann constant	k	$1.380\ 66 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
charge to mass ratio	e/m	$1.758\ 796 \times 10^{11} \text{ C kg}^{-1}$
electronic charge	e	$1.602\ 19 \times 10^{-19} \text{ C}$
Faraday constant	F	$9.648\ 46 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
gas constant	R	$8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
-	T_{ice}	$273.150 \text{ K exactly}$
molar volume of ideal gas (stp)	V_m	$2.241\ 38 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
permittivity of a vacuum	ϵ_0	$8.854\ 188 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^4 \text{ A}^2 (\text{F m}^{-1})$
Planck constant	h	$6.626\ 2 \times 10^{-34} \text{ J s}$
standard atmosphere pressure	p	$101\ 325 \text{ N m}^{-2} \text{ exactly}$
atomic mass unit	m_u	$1.660\ 566 \times 10^{-27} \text{ kg}$
speed of light in a vacuum	c	$2.997\ 925 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

APPROXIMATE STRENGTHS OF CONCENTRATED ACIDS AND AMMONIA

	Concentration % m/m	Weight ml at 20°C	per Normality (approx)
Ammonia (0.88)	35	0.88	21
Hydrochloric acid (conc)	36	1.18	10
Nitric acid (conc)	70	1.41	11
Sulphuric acid (conc)	98	1.84	20

Energy calculation

Caloric conversion factors (Kcal/g)

	Labelling of Food Regulations	McCance and Widdowson	Rubner	Atwater
Carbohydrate	3.75	3.75	4.1	4.0
Glycitol	3.75	-	-	-
Protein	4.00	4.1	4.1	4.0
Alcohol	7.0	-	-	-
Fat	9.0	9.3	9.3	9.0

Alternative Methods of Expressing Various Physical Quantities

1. Mass (SI unit: kg)

$$\begin{aligned}g &= 10^{-3} \text{ kg} \\ \text{mg} &= 10^{-3} \text{ g} = 10^{-6} \text{ kg} \\ \mu\text{g} &= 10^{-6} \text{ g} = 10^{-9} \text{ kg}\end{aligned}$$

2. Length (SI unit: m)

$$\begin{aligned}\text{cm} &= 10^{-2} \text{ m} \\ \text{\AA} &= 10^{-10} \text{ m} \\ \text{nm} &= 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ \AA} \\ \text{pm} &= 10^{-12} \text{ m} = 10^{-2} \text{ \AA}\end{aligned}$$

3. Volume (SI unit: m³)

$$\begin{aligned}\text{l} &= \text{dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3 \\ \text{ml} &= \text{cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3 \\ \mu\text{l} &= 10^{-3} \text{ cm}^3\end{aligned}$$

4. Concentration (SI units: mol m⁻³)

$$\begin{aligned}\text{M} &= \text{mol l}^{-1} = \text{mol dm}^{-3} = 10^3 \text{ mol m}^{-3} \\ \text{mg l}^{-1} &= \mu\text{g cm}^{-3} = \text{ppm} = 10^{-3} \text{ g dm}^{-3} \\ \mu\text{g g}^{-1} &= \text{ppm} = 10^{-6} \text{ g g}^{-1} \\ \text{ng cm}^{-3} &= 10^{-6} \text{ g dm}^{-3} \\ \text{ng dm}^{-3} &= \text{pg cm}^{-3} \\ \text{pg g}^{-1} &= \text{ppb} = 10^{-12} \text{ g g}^{-1} \\ \text{mg \%} &= 10^{-2} \text{ g dm}^{-3} \\ \mu\text{g \%} &= 10^{-5} \text{ g dm}^{-3}\end{aligned}$$

5. Pressure (SI unit: N m⁻² = kg m⁻¹ s⁻²)

$$\begin{aligned}\text{Pa} &= \text{Nm}^{-2} \\ \text{atmos} &= 101\,325 \text{ N m}^{-2} \\ \text{bar} &= 10^5 \text{ N m}^{-2} \\ \text{torr} &= \text{mmHg} = 133.322 \text{ N m}^{-2}\end{aligned}$$

6. Energy (SI unit: J = kg m² s⁻²)

$$\begin{aligned}\text{cal} &= 4.184 \text{ J} \\ \text{erg} &= 10^{-7} \text{ J} \\ \text{eV} &= 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}\end{aligned}$$

METRIC EQUIVALENTS

Linear Measure

1 centimeter = 0.3937 in.	1 in. = 2.54 centimeters
1 decimeter = 3.937 in. = 0.328 feet	1 fet. = 3.048 decimeters
1 meter = 39.37 in. = 1.0936 yards	1 yard = 0.9144 meter
1 dekameter = 1,9884 rods	1 rod = 0.5029 dekameter
1 kilometer = 0.62137 mile	1 mile = 1.6093 kilometers

Square Measure

1 sq. centimeter = 0.1550 sq. in.	1 sq. inch = 6.452 sq. centimeters
1 sq. decimeter = 0.1076 sq. ft.	1 sq. foot = 9.2903 sq. decimeters
1 sq. meter = 1.196 sq. yd.	1 sq. yd. = 0.8361 sq. meter
1 acr = 3.954 sq. rods	1 sq. rod = 0.2529 acre
1 hektar = 2.47 acres	1 acre = 0.4047 hektar
1 sq. kilometer = 0.386 sq. m.	1 sq. m. = 259 sq. kilometers

Measure of Volume

1 cu. centimeter = 0.061 cu. in.	1 cu. in. = 16.39 cu. Centimeters
1 cu. decimeter = 0.353 cu. ft.	1 cu. ft. = 28.317 cu. Decimeters
1 cu. meter = 1.308 cu. Yd.	1 cu. yd. = 0.7646 cu. Meter
1 stere = 0.2759 cord	1 cord = 3.642 steres
1 liter = 0.908 dry	1 qt. dry = 1.101 liters
1 liter = 1.0567 q. liq.	1 qt. liquid = 0.9463 liter
1 dekaliter = 2.6417 gal.	1 gal. = 0.3785 dekaliter
1 dekaliter = 0.135 peck.	1 peck = 0.881 dekaliter
1 hektoliter = 2.8375 bu.	1 bu. = 0.3524 hektoliter

Weights

1 gram = 0.03547 ounce	1 ounce = 28.35 grams
1 kilogram = 2.2046 lbs.	1 lb. = 0.4536 kilogram
1 metric ton = 1.1023 English ton	1 English ton = 0.9072 metric ton
	1 kilogram = 1.000 grams

Approximate Metric Equivalents

1 decimeter = 4 inches	1 metric ton = 2.200 lbs
1 meter = 1.1 yards	1 liter = 1.06 qt. Liquid
1 kilometer = 5/8 mile	1 liter = 0.9 qt. Dry
1 hektar = 2 1/2 acres	1 hektoliter = 2 5/8 bushel
	1 kilogram = 2 1/5 lbs.

CONVERSION OF COMMON UNITS TO EQUIVALENTS

Length

1 ft	= 0.3048 m
1 in	= 25.4 mm = 2.54 cm

Area

1 ft ² (square foot)	= 0.092 903 0 m ² = 929. 030 cm ²
1 in ² (square inch)	= 645.16 mm ² = 6.451 6 cm ²

Volume

1 ft ³ (cubic foot)	= 0.028 316 m ³ = 28.316 8 dm ³
1 in ³ (cubic inch)	= 16.387 1 cm ³

Capacity

1 gal	= 4.546 09 dm ³ = 4.546 litres
1 USgal	= 3.785 410 dm ³ = 3.785 litre
1 gill	= 0.142 065 dm ³ = 0.142 litre
1 ft oz	= 28.413 cm ³
1 fluid drachm	= 3551.63 mm ³ = 3.551 63 cm ³
1 minim	= 59.193 9 mm ³

Mass

1 ton	= 1016.05 kg = 1.016 05 t
1 cwt	= 50.802 3 kg
1 stone	= 6.350 29 kg
1 lb	= 0.453 592 37 kg
1 oz	= 28.349 5 g
1 dr (dram)	= 1.771 85 g
1 gr (grain)	= 64.798 9 mg
1 oz apoth = 1 oz tr	= 31.103 5 g
1 drachm	= 3.887 93 g

Temperature

$$^{\circ}\text{C}: \theta = 5/9 (t - 32)$$

$$\text{K}: T = 5/9 (t + 459.67)$$

$$^{\circ}\text{R}: r = t + 459.67$$

t = Temperature on Fahrenheit scale

r = Temperature on rankine scale (^oR) i.e. absolute Fahrenheit

T = Temperature on kelvin scale

θ = Temperature on Celsius scale (^oC)

The zero on the Celsius scale is the ice-point (273.15 K)

Energy

$$1 \text{ cal}_{15} (15^{\circ} \text{ calorie}) = 4.185 5 \text{ J}$$

$$\text{J} = 1 \text{ joule (unit of energy)}$$

PREPARATION OF SOLUTIONS FOR VOLUMETRIC ANALYSIS

Ammonium thiocyanate NH_4SCN , 76.12

0.1 N = 0.1 M = 7.612 g per litre

Hydrochloric acid HCl , 36.46 g

0.1 N = 0.1 M = 3.646 g per litre

Iodine I , 126904

0.1 N = 0.1 M = 12.69 g I + 18 g KI per litre

Potassium dichromate $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 294.24

0.1 N = $M/60$ = 4.903 g per litre

Potassium iodate KIO_3 , 214.02

Normality depends on the reaction employed, but commonly 0.1 N = $M/60$. If acidity of reaction exceeds 4 N, then 0.1 N iodate = $M/40$.

Potassium permanganate KMnO_4 , 158.0

0.1 N = 0.02 M = 3.161 g per litre

Potassium thiocyanate KSCN , 97.185

0.1 N = 0.1 M = 9.7185 g per litre

Silver nitrate AgNO_3 , 169.9

0.1 N = 0.1 M = 16.99 g per litre

Sodium edetate $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8, 2\text{H}_2\text{O}$, 372.25

0.05 M = 18.61 g per litre

Sodium hydroxide NaOH , 40.00

0.1 N = 0.1 M = 4.000 g per litre

Sodium thiosulphate $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$, 248.2

0.1 N = 0.1 M = 24.82 g per litre

Sulphuric acid H_2SO_4 , 98.08

0.1 N = 0.05 M = 4.904 g per litre

Density (g/mL) of H₂O at Different Temperatures (°C)

Temperature	Density	Temperature	Density	Temperature	Density
15	0.999917	33	0.998005	49	0.98852
16	0.999897	34	0.997973	50	0.98807
17	0.999880	35	0.997940	51	0.98762
18	0.999867	36	0.997906	52	0.98715
19	0.999843	37	0.997871	53	0.98669
20	0.999819	38	0.997838	54	0.98621
21	0.999807	39	0.997800	55	0.98573
22	0.999780	40	0.997762	56	0.98525
23	0.999757	41	0.997725	57	0.98475
24	0.999733	42	0.997686	58	0.98425
25	0.999707	43	0.997647	59	0.98375
26	0.999681	44	0.997607	60	0.98324
27	0.999654	45	0.997566	61	0.98272
28	0.999626	46	0.997524	62	0.98220
29	0.999597	47	0.997482	63	0.98167
30	0.999565	48	0.997440	64	0.98113
31	0.999537	49	0.997396	65	0.98059

Filters for Spectrophotometry

Wavelength (nm)	Colour	Colour Observed
400	Violet	Greenish Yellow
425	Indigo Blue	Yellow
450	Blue	Orange
480	Blue Green	Red
510	Green	Purple
530	Yellow Green	Violet
550	Yellow	Indigo Blue
580	Orange	Blue
610	Red	Bluish Green
630	Deep Red	Green

ILFORD SPECTRUM FILTERS

<i>No.</i>	<i>Colour of Filter</i>	<i>Peak Wavelength (nm)</i>	<i>Transmission Region (nm)</i>
600	Spectrum Deep Violet	405	380-450
601	Spectrum Violet	425	380-470
602	Spectrum Blue	470	440-490
603	Spectrum Blue-Green	490	470-520
604	Spectrum Green	520	500-540
605	Spectrum Yellow-Green	550	530-570
606	Spectrum Yellow	580	560-610
607	Spectrum Orange	600	575 onwards with absorption increasing from 600
608	Spectrum Red	660	620 into infra-red
609	Spectrum Deep Red	690	650 into infra-red
621	Bright Spectrum Violet	445	340-515
622	Bright Spectrum Blue	470	375-530
623	Bright Spectrum Blue-Green	490	460-545
624	Bright Spectrum Green	520	490-575
625	Brighter Spectrum Yellow-Green	540	510-590
626	Bright Spectrum Yellow	575	545-620

1 millimicron (mμ) = 1 nanometre (nm) = 10⁻⁶ mm = 10 Å.

استخدامات المواد المضافة للأغذية

Clarifying	ترويق	Flavouring agents	مواد نكهة
Foaming	النشاج رغوة	Flavour enhancing	اظهار نكهة
Leavening	مواد رفع	Colouring agents	مواد ملونة
Buffering	مواد منظمة	Colour retaining	المحافظة على اللون
Peeling	نقشير	Sweeteners	مواد محلبة
Plastizing	مواد لائحة	Bleaching	قصر لون
Preservator	حافطة	Texturizing	مكسبات قوام
Antioxidants	مضادة للاكسدة	Thickening	مكسبات تخانة
Neutralizing	تعادل	Creaming	اكساب قوام القشدة
Acidifying	تحميض	Fitining	الصلابة
Alkalizing	قلوية	Drying	تجفيف
Glazing	ترجيح	Whipping	خفق
Maturing	انضاج (عجائن)	Conditioning	تكيف
Chill-proofing	مقاومة للتبريد	Sterilizing	تعقيم
Anti-caking	مقاومة للتكتل	Dissolving	اذابة
Anti-drying	مقاومة للجفاف	Enriching	تدعيم
Anti-foaming	مانعة للغوة	Emulsifying	استحلاب
Anti-hardening	مانعة للتصلب	Dispersing	انتشار
Anti-scattering	مقاومة للتشتت	Curing	النضاج
Anti-sticking	مقاومة للتلاصق	Stabilizing	تثبيت
Lining-containers	تبطين العبوة	Pressure-dispersing	موزعة ضغط
Air-replacing	احلال هواء	Refining	تكرير
Water-rataining	منظومات رطوبة	Sequestering	مزيلات ايونات معدنية
Water proofing	المحافظة على الرطوبة	Supplementing	تدعيم مغذيات

Calculation table for 10 & 25 ml. of Fehling-solution (Lane and Eynon).

(Weights in milligrams of invert sugar reducing sugar Per 100 ml. of solution)

Sugar sol.	Dextrose		Levulose		Anhydrous Maltose		Invert Sugar (Sucrose (g.))	
	10 ml	25 ml	10 ml	25 ml	10 ml	25 ml	10 ml	25 ml
15	327.5	801.0	348.0	849.0	515.0	1319.0	336.0	824.0
16	307.0	751.0	327.0	796.0	482.0	1233.0	316.0	772.0
17	289.0	707.0	308.0	750.0	453.0	1159.0	298.0	727.0
18	274.0	558.0	291.0	708.0	427.0	1093.0	282.0	687.0
19	260.0	633.0	276.0	672.0	405.0	1034.0	267.0	651.0
20	247.4	601.5	262.5	638.0	383.8	980.7	254.5	619.0
21	235.8	572.9	250.6	608.1	365.1	932.5	242.9	589.5
22	225.5	547.3	239.6	580.6	348.1	888.7	321.8	563.2
23	216.1	523.6	229.1	555.5	332.5	848.5	222.2	538.7
24	207.4	501.9	220.0	532.5	318.3	811.8	213.3	516.7
25	199.3	482.0	211.3	511.5	305.4	778.1	204.8	496.0
26	191.8	463.7	203.3	491.9	293.4	747.0	197.4	477.3
27	184.9	446.8	196.0	474.0	282.2	718.2	190.4	459.7
28	178.5	431.1	189.3	457.2	271.8	691.5	183.4	443.6
29	172.5	416.4	183.1	441.6	262.2	666.6	177.6	420.3
30	167.0	402.7	177.2	427.0	253.3	643.4	171.7	414.3
31	161.8	389.7	171.7	413.3	244.9	621.6	166.3	401.0
32	156.9	377.6	166.5	400.5	237.2	604.1	161.2	388.7
33	152.4	366.3	161.6	388.5	229.8	582.4	156.6	377.0
34	148.0	355.6	157.0	377.3	222.9	564.6	152.2	366.2
35	143.9	345.6	152.6	366.7	216.2	547.7	147.9	355.8
36	140.0	336.3	148.6	356.6	210.0	531.7	143.9	346.1
37	136.4	327.4	144.7	347.0	204.3	516.7	140.2	336.8
38	132.9	318.8	140.9	338.1	198.7	502.5	136.6	328.1
39	129.6	310.7	137.3	329.6	193.6	489.0	133.3	319.7
40	126.5	303.1	134.0	321.5	188.6	476.2	130.1	311.9
41	123.6	295.9	130.9	313.7	184.3	464.1	127.1	304.4
42	120.8	289.0	127.9	306.2	179.4	452.5	124.2	297.3
43	118.1	282.4	125.1	299.2	175.1	441.5	121.4	290.5
44	115.5	276.1	122.4	292.5	171.0	430.9	118.7	284.1
45	113.0	270.1	119.8	286.2	167.1	420.9	116.1	277.9
46	110.6	264.3	117.2	280.0	163.4	411.4	113.7	272.0
47	108.4	258.8	114.7	274.2	159.9	402.4	111.4	266.3
48	106.2	253.5	112.4	268.6	156.5	393.7	109.3	260.8
49	104.1	248.4	110.2	263.2	153.1	385.2	107.1	255.5
50	102.2	246.6	108.0	258.0	150.1	377.3	105.1	250.6

Munson and Walker Table for calculating Dextrose, Invert sugar alone, Invert Sugar in presence of sucrose (0.4 g and 2g total sugar), Lactose, Lactose and Sucrose (2 mixtures), and Maltose (crystallised).
(Applicable when $C_{12}H_{22}O_{11}$ is weighted directly)
(Expressed in mg)

Cuprous oxide (Cu_2O)	Dextrose (d -glucose)	Invert sugar	Invert and sucrose 0-4 grain total sugar	2 grains total sugar	Lactose $C_{12}H_{22}O_{11}$ H_2O	Lactose and sucrose 1 Lactose, 4 sucrose	1 Lactose, 12 sucrose	Maltose $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot n H_2O$	Cuprous oxide (Cu_2O)
10	4.0	4.5	1.6	1.1	6.3	6.1	1.1	6.2	10
20	8.3	8.9	6.1	4.2	12.5	12.1	2.2	12.4	20
30	12.6	13.4	10.7	6.3	18.8	18.2	3.3	18.9	30
40	16.9	17.8	15.2	8.4	25.5	24.7	4.4	25.3	40
50	21.3	22.3	19.7	10.5	32.3	31.3	5.5	32.6	50
60	25.6	26.8	24.3	12.6	39.2	37.9	6.6	39.4	60
70	30.0	31.3	28.9	14.7	46.0	44.6	7.7	46.3	70
80	34.4	35.9	33.5	16.8	52.9	51.3	8.8	53.6	80
90	38.9	40.4	38.2	18.9	59.7	57.9	9.9	60.4	90
100	43.3	45.0	42.8	21.0	66.6	64.6	11.0	67.3	100
110	47.8	49.6	47.5	23.1	73.5	71.3	12.1	74.3	110
120	52.3	54.3	52.2	25.2	80.3	78.0	13.2	81.0	120
130	56.8	58.9	56.9	27.3	87.2	84.7	14.3	87.7	130
140	61.3	63.6	61.6	29.4	94.1	91.4	15.4	94.9	140
150	65.9	68.3	66.4	31.5	101.0	98.1	16.5	102.0	150
160	70.4	73.0	71.2	33.6	107.9	104.8	17.6	108.1	160
170	75.1	77.7	76.0	35.7	114.8	111.6	18.7	114.9	170
180	79.7	82.5	80.8	37.8	121.6	118.3	19.8	121.0	180
190	84.3	87.2	85.6	39.9	128.5	125.1	20.9	128.1	190
200	89.0	92.0	90.5	42.0	135.4	131.9	22.0	135.1	200
210	93.7	96.9	95.4	44.1	142.3	138.6	23.1	142.2	210
220	98.4	101.7	100.3	46.2	149.3	145.4	24.2	149.3	220
230	103.2	106.6	105.2	48.3	156.2	152.2	25.3	156.4	230
240	108.0	111.5	110.1	50.4	163.1	159.0	26.4	163.1	240
250	112.8	116.4	115.1	52.5	170.1	165.8	27.5	170.2	250
260	117.6	121.4	120.1	54.6	177.0	172.6	28.6	177.3	260
270	122.5	126.4	125.1	56.7	184.0	179.4	29.7	184.4	270
280	127.3	131.4	130.2	58.8	190.9	186.3	30.8	191.3	280
290	132.3	136.4	135.3	60.9	197.8	193.1	31.9	198.2	290
300	137.2	141.5	140.4	63.0	204.8	199.9	33.0	205.1	300
310	142.2	146.6	145.5	65.1	211.8	206.8	34.1	212.0	310
320	147.2	151.7	150.7	67.2	218.7	213.6	35.2	218.9	320
330	152.2	156.8	155.8	69.3	225.7	220.5	36.3	225.8	330
340	157.3	162.0	161.0	71.4	232.7	227.4	37.4	232.7	340
350	162.4	167.2	166.3	73.5	239.7	234.3	38.5	239.6	350
360	167.5	172.7	171.5	75.6	246.7	241.2	39.6	246.5	360
370	172.9	177.7	176.8	77.7	253.7	248.1	40.7	253.4	370
380	177.9	183.0	182.1	79.8	260.7	255.0	41.8	260.3	380
390	183.1	188.4	187.5	81.9	267.7	261.9	42.9	267.2	390
400	188.4	193.7	192.9	84.0	274.7	268.9	44.0	274.1	400
410	193.7	199.1	198.3	86.1	281.7	275.8	45.1	281.0	410
420	199.0	204.6	203.7	88.2	288.8	282.8	46.2	287.9	420
430	204.4	210.0	209.2	90.3	295.8	289.8	47.3	294.8	430
440	209.8	215.5	214.7	92.4	302.8	296.8	48.4	301.7	440
450	215.3	221.1	220.2	94.5	309.9	303.8	49.5	308.6	450
460	220.7	226.7	225.8	96.6	316.9	310.8	50.6	315.5	460
470	226.2	232.3	231.4	98.7	323.9	317.7	51.7	322.4	470
480	231.8	237.9	237.1	100.8	331.0	324.7	52.8	329.3	480
490	237.4	243.6	242.7	102.9	338.0	331.7	53.9	336.2	490

HPLC methods used for determining two or three fat-soluble vitamins concurrently or simultaneously in food

Food	Sample preparation	Column	Mobile phase	Vitamins separated	Detection	Reference
Reversed-phase chromatography						
Vitamins A and D						
Fortified skimmed milk powder	Saponify (hot) in presence of vitamin D ₂ or D ₃ as internal standard, extract unsaponifiables with petroleum ether/diethyl ether (1:1). Evaporate, dissolve residue in 25 ml MeOH For retinol: remove 5 ml aliquot for HPLC (Solution 1) For vitamin D: evaporate remaining 20 ml MeOH solution. Purify by C ₁₈ solid-phase extraction (Solution 2) Saponify (ambient), extract unsaponifiables with hexane. Evaporate, dissolve residue in 6 ml hexane For retinol: remove 1 ml aliquot for HPLC (Solution 1) For vitamin D: evaporate remaining 5 ml hexane solution. Alumina column chromatography (eluate is Solution 2)	Spherisorb ODS 5 µm 250 × 4.6 mm i.d.	Solutions 1 and 2: MeOH/H ₂ O (97.5:2.5)	Solution 1: retinol Solution 2: vitamins D ₂ and D ₃	Solution 1: UV 325 nm Solution 2: UV 265 nm	Reynolds and Judd (1984)
Vitamins A and E						
Normal-phase chromatography						
Breakfast cereals fortified with vitamins A and E Butter, whole milk powder, infant formula	Extract sample with a solvent mixture of CHCl ₃ , EtOH and H ₂ O at 50 °C Saponify (hot), extract unsaponifiables with diethyl ether	µ Porasil 10 µm 300 × 4 mm i.d. Lichrosorb Si-60 5 µm 250 × 4 mm i.d.	Hexane/CHCl ₃ containing 1% EtOH (85:15) Hexane containing 8% 1,4-dioxan	Retinyl palmitate, α-tocopheryl acetate α-Tocopherol, all-trans-retinol	UV 280 nm UV and fluorescence detectors connected in series UV (retinol) 325 nm Fluorescence (tocopherol) ex. 293 nm em. 326 nm	Wildkus and Kirk (1979) Kneifel, Uiberth and Winkler-Machetner (1987)

Italian cheeses	Saponify (ambient), extract unsaponifiables with diethyl ether	LiChrosorb Si-60 5 μ m 250 \times 4 mm i.d., column temperature 44 $^{\circ}$ C	Hexane containing 0.8% 2-PrOH	Total carotenes, α -, β -, γ -, δ -tocopherols, 13- <i>cis</i> -, 9-, 13- <i>di-cis</i> -, 9- <i>cis</i> - and all- <i>trans</i> -retinol	Programmable UV/Vis. 450 nm (carotenes) 295 nm (tocopherols) 328 nm (retinols)	Sancker and Zonta (1983)
Italian cheeses	Saponify (hot), extract unsaponifiables with hexane/ethyl acetate (9 + 1)	Ultrasphere Si 5 μ m 250 \times 4.6 mm i.d.	(A) 1% 2-PrOH in hexane and (B) hexane in a multi-linear gradient elution	Total carotenes, α -, β -, γ -, δ -tocopherols, 13- <i>cis</i> - and all- <i>trans</i> -retinol	Programmable UV/Vis. and fluorescence detectors connected in series Vis. (carotenes) 450 nm Fluorescence (tocopherols): ex. 280 nm em. 325 nm Fluorescence (retinols): ex. 325 nm em. 475 nm	Fantili, Manzì and Pizzoferrato (1994)
Vitamins A, D and E						
<i>Reversed-phase chromatography</i>						
Milk, milk powder	Saponify (hot), extract unsaponifiables with hexane	Sphert-5 RP-18 5 μ m 220 \times 4.6 mm i.d.	M=CH ₃ /H ₂ O (99 : 1) containing 0.1 M lithium perchlorate	Retinol, vitamin D ₂ , α -tocopherol	Amperometric (oxidative mode), glassy carbon electrode, +1.05 V vs silver-silver chloride reference electrode	Zammarèo <i>et al.</i> (1992)

HPLC methods used for determining two or three water-soluble vitamins concurrently or simultaneously in food

Food	Sample preparation	Column	Mobile phase	Compounds separated	Detection	Reference
Thiamin and riboflavin						
Raw and cooked potatoes	Reflux sample with 0.1N HCl for 30 min, then cool to below 50 °C. Incubate with buffered (pH 4.5) Takadiastase at 45–50 °C for 2 h. Cool, dilute to volume with water and filter	<i>Reversed-phase chromatography</i> µBondapak C ₁₈ 10 µm 300 × 3.9 mm I.D.		Thiochrome Riboflavin (separate chromatograms)	Fluorescence Thiochrome ex. 365 nm Riboflavin ex. 450 nm em. 510 nm	Fengles and Faulstich (1984)
	<i>Derivatization:</i> oxidize thiamin to thiochrome with alkaline K ₂ Fe(CN) ₆ filter (0.45 µm)					
Dietetic foods	Digest sample with 0.1N HCl at 95–100 °C for 30 min, then cool. Adjust pH to 4.5 and incubate with β-amylase and Takadiastase at 37 °C overnight. Dilute to volume with water and filter (0.2 µm)	µBondapak C ₁₈ 10 µm 300 × 3.9 mm I.D.	50 mM acetate buffer (pH 4.5)/MeOH (40:60)	Thiochrome Riboflavin (separate chromatograms)	Fluorescence Thiochrome ex. 366 nm em. 435 nm Riboflavin ex. 422 nm em. 522 nm	Hasselmann et al. (1989)
	<i>For thiamin:</i> oxidize to thiochrome by treating aliquot of filtrate with alkaline K ₂ Fe(CN) ₆ . Pass solution through C ₁₈ Sep-Pak cartridge, wash cartridge with 50 mM sodium acetate then elute thiochrome with MeOH/H ₂ O (60:40)					
Soy products	Hydrate dry samples and heat ~90 °C for 30 min. Adjust pH of medium to 2 with 5N HCl and autoclave at 20 psi for 15 min. Adjust pH of cooled extract to 4.5, centrifuge and filter	Ultrasphere C ₁₈ 5 µm 150 × 4.6 mm I.D.	10 mM acetate buffer/(pH 5.5)/MeCN (87:13)	Thiochrome Riboflavin (separate chromatograms)	Fluorescence Thiochrome ex. 366 nm Riboflavin ex. 436 nm em. 535 nm (filters)	Fernando and Murphy (1990)
	<i>For riboflavin:</i> use filtrate directly <i>For thiamin:</i> oxidize to thiochrome by treating aliquot of filtrate with alkaline K ₂ Fe(CN) ₆ and neutralizing with conc. H ₃ PO ₄ after 45 s					

Continued

Food	Sample preparation	Column	Mobile phase	Compounds separated	Detection	Reference
All food types	Autoclave sample with 0.1N HCl at 121 °C for 30 min, then cool. Adjust pH to 4.5 and incubate with β -amylase and Thelastase at 37 °C overnight. Add 50% TCA to precipitate soluble proteins, dilute to volume with water and filter.	Novapak C ₁₈ 4 μ m 150 \times 3.9 mm i.d. T = 30 °C	50 mM phosphate buffer (pH 7.0)/ MeOH (70 : 30)	Thiochrome Riboflavin (separate chromatograms)	Fluorescence Thiochrome ex. 360 nm em. 435 nm Riboflavin ex. 445 nm em. 522 nm	Ollhainen <i>et al.</i> (1993)
	For riboflavin: analyse filtrate directly For thiamine: oxidize to thiochrome by treating aliquot of filtrate with alkaline K ₂ Fe(CN) ₆ and then neutralizing with conc. H ₃ PO ₄					
All food types	Clean-up and concentration: pass the oxidized extract through a preconditioned C ₁₈ solid-phase extraction cartridge and wash the cartridge with 50 mM phosphate buffer (pH 7.0). Elute the thiochrome with MeOH/phosphate buffer (80 : 20)	Radial-PAK C ₁₈ 10 μ m 5 mm phosphate buffer (pH 7.0)/ MeOH (65 : 35)		Thiochrome Riboflavin (separate chromatograms)	Fluorescence Thiochrome ex. 360 nm em. 425 nm Riboflavin ex. 440 nm em. 520 nm	Hägg (1994)
	Autoclave homogenized sample with 0.1N HCl at 121 °C for 15 min, then cool. Adjust pH to 4.0–4.5 with 2N sodium acetate and incubate with Claradastase at 50 °C for 3 h. Add 50% TCA, heat at 90 °C for 15 min, then cool. Adjust pH to 3.5 with 2N sodium acetate, dilute with water, then filter through paper					
	Derivatization: oxidize to thiochrome by treating aliquot of filtrate with alkaline K ₂ Fe(CN) ₆ and neutralize with conc. H ₃ PO ₄					
	Clean-up and concentration: pass the oxidized extract through a preconditioned C ₁₈ Sep-Pak cartridge and wash the cartridge sequentially with 5 mM phosphate buffer (pH 7.0) and 5 mM phosphate buffer/MeOH (95 : 5). Elute the vitamins with 50% aqueous MeOH, dilute to volume and filter (0.45 μ m)					

Cereals	Autoclave sample with 0.1 N HCl at 121 °C for 30 min, then cool. Adjust pH to 4.5 with 2 N sodium acetate, dilute with water and filter through paper	µBondapak C ₁₈ 10 µm 300 × 3.9 mm i.d.	5 mM acetate buffer (pH 5.0)/MeOH (72:28)	Thiochrome and riboflavin (in same chromatogram)	Fluorescence (wavelength-programmable) <i>Thiochrome</i> ex. 370 nm em. 435 nm <i>Riboflavin</i> ex. 370 nm em. 520 nm	Sims and Shoemaker (1993)
	<i>Derivatization</i> : oxidize thiamin to thiochrome with alkaline K ₃ Fe(CN) ₆ <i>Clean-up and concentration</i> : pass the oxidized extract through a preconditioned C ₁₈ Sep-Pak cartridge and wash the cartridge with 5 mM ammonium acetate (pH 5.0). Elute the vitamins with MeOH/5 mM ammonium acetate (pH 5.0) and filter (0.45 µm)					
Peas, beans, liver, skim milk, whole and enriched wheat flour	Autoclave samples with dilute HCl at 121 °C for 15 min, then cool. Adjust pH to 4.0–4.5 and incubate with Takadiastase at 48 °C for 3 h. Deproteinize by adding 50% TCA and heating at 95–100 °C for 15 min. Cool, adjust pH to 3.5, dilute to volume with water and filter <i>Derivatization</i> : oxidize thiamin to thiochrome by treatment with alkaline K ₃ Fe(CN) ₆ followed by conc. H ₃ PO ₄ <i>Clean-up and concentration</i> : pass the oxidized extract through a preconditioned C ₁₈ Sep-Pak cartridge and wash the cartridge sequentially with 10 mM phosphate buffer (pH 7.0) and 10 mM phosphate buffer/MeOH (95:5). Elute the vitamins with 50% aqueous MeOH and dilute to volume	Radial-PAK C ₁₈ 10 µm 100 × 8 mm	10 mM phosphate buffer (pH 7.0)/MeOH (63:37)	Thiochrome and riboflavin (in same chromatogram)	Fluorescence <i>Thiochrome and riboflavin</i> ex. 360 nm em. 415 nm (filters) <i>Riboflavin alone</i> ex. 450 nm em. 530 nm (filters)	Fellman <i>et al.</i> (1982)
Cereal products	Autoclave ground samples with 0.1 N HCl at 121 °C for 30 min, then cool. Adjust pH to 4.0–4.5 and incubate with Takadiastase at 50 °C for 3 h (minimum). Cool and dilute to volume with water <i>Derivatization and clean-up/concentration</i> : as for Fellman <i>et al.</i> (1982) (see above)	Radial-PAK C ₁₈ 10 µm 100 × 8 mm	5 mM phosphate buffer (pH 7.0)/MeOH (65:35)	Thiochrome and riboflavin (in same chromatogram)	Fluorescence (filters)	Reyes and Subryan (1989)

Continued

Food	Sample preparation	Column	Mobile phase	Compounds separated	Detection	Reference
<i>Ion interaction chromatography</i>						
Cereal products, fortified breakfast cereals	Autoclave sample with 0.1N HCl at 121 °C for 30 min, cool and centrifuge	μ Bondapak C ₁₈ 10 μ m 300 \times 3.9 mm I.D.	10 mM phosphate buffer (pH 7.0)/ MeCN (12.5:87.5) containing 5 mM sodium heptane sulphinate	Thiamin and riboflavin (in same chromatogram)	UV 254 nm	Kamman, Labuza and Warkentin (1980)
Meat and liver	Autoclave homogenized sample with 0.01 N HCl at 121 °C for 30 min, then cool. Add Talactase, Clarifastase and pepsin, adjust to pH 4.5 and incubate at 37 °C for 16–18 h. Filter through paper, adjust to pH 6.5, refilter and dilute with water	Nucleosil C ₁₈ 3 μ m 150 \times 4.6 mm I.D. T = 45 °C	10 mM phosphate buffer (pH 3.0)/ MeCN (84:16 for meat and 85:15 for liver) containing 5 mM sodium heptane sulphinate	Thiamin and riboflavin (in same chromatogram)	UV 254 nm	Barna and Dworschak (1994)
Cereal products, fresh meat and meat products, fresh fruit and vegetables, eggs, milk, yoghurt	Digest sample with 0.1N HCl at 95–100 °C for 30 min, cool and dilute to volume. Adjust pH of aliquot to 4.0–4.5 and incubate with Clarase at 45–50 °C for 3 h. Cool and filter. <i>Clean-up and concentration:</i> pass filtrate through Sep-Pak C ₁₈ cartridge, wash cartridge with aqueous 5 mM sodium heptane sulphinate and elute the vitamins with methanolic 5 mM sodium heptane sulphinate	Radial-PAK C ₁₈ 10 μ m 100 \times 8 mm	MeOH/water (40:60) containing 5 mM hexane sulphonic acid	Thiamin and riboflavin (in same chromatogram)	Fluorescence <i>Thiochrome</i> em. 425 nm (filters) after post-column derivatization with alkaline K ₃ Fe(CN) ₆ <i>Riboflavin</i> ex. 360 nm em. 500 nm (filters)	Wimalasiri and Wills (1985) Wimalasiri and Greenfield (1985)
Enriched cereal-based products	Digest sample with 0.1N H ₂ SO ₄ at 95–100 °C for 10 min, then cool. Incubate with buffered Mglase at 56 °C for 1 h. Cool, dilute to volume and filter	μ Bondapak C ₁₈ 10 μ m 300 \times 3.9 mm I.D.	MeOH/water (36:64) containing 5 mM hexane sulphonic acid and 1% acetic acid	Thiamin and riboflavin (in same chromatogram)	Dual fluorescence <i>Thiochrome</i> 1st detector: filters, after post-column derivatization with alkaline K ₃ Fe(CN) ₆ <i>Riboflavin</i> 2nd detector: filters	Manno and Wenzel (1984)

Riboflavin and nicotinic acid

Reversed-phase chromatography

Meat (beef, pork, lamb)	Autoclave homogenized sample with 0.1 N HCl at 121 °C for 30 min, then cool. Adjust pH to 4.0–4.5 and incubate with Takadastase and papain at 42–45 °C for 2.5–3.0 h. Precipitate proteins by adding TCA, heating to 100 °C for 10 min, then cooling, diluting and filtering. Thiamin removed by converting to thiochrome with alkaline $K_2Fe(CN)_6$ and extracting with isobutanol	Alltech C_{18} 10 μ m	20 mM phosphate buffer (pH 7.0) / MeOH (70:30)	Nicotinic acid and riboflavin (in same chromatogram). Thiamin (as thiochrome) can be determined separately	Nicotinic acid UV 254 nm Riboflavin Fluorescence ex. 464 nm em. 560 nm Thiochrome Fluorescence ex. 378 nm em. 430 nm Detectors connected in series	Dawson, Unklesbay and Hedrick (1988)
-------------------------	--	-----------------------------	--	--	---	--------------------------------------

Riboflavin and pyridoxine

Ion interaction chromatography

Infant formula (fortified)	Extract sample with water. Deproteinize by pH adjustment to 1.7 and then to 4.6, dilute to volume with water and filter	Spherisorb ODS-1 5 μ m 150 x 4.6 mm i.d.	40 mM triethyl ammonium phosphate buffer (pH 3.0) containing 7.5 mM sodium octane sulphonate, 10% MeOH and 5% MeCN	Pyridoxal, pyridoxine, riboflavin	Fluorescence ex. 285 nm em. 546 nm (filter)	Ayl, Yuhas and Dengelis (1986)
----------------------------	---	---	--	-----------------------------------	---	--------------------------------

Nicotinamide and pyridoxine

Fortified foods (e.g. milk products, powdered meals)	Digest sample with 2 N H_2SO_4 at 95–100 °C for 30 min. Cool, dilute to volume with water and filter	Partial ODS 10 μ m or Ultrasphere ODS 5 μ m	2.5 M sodium acetate (80 ml), acetic acid (50 ml) and water (25 ml) containing 1.1 g sodium heptane sulphonate. Mixture diluted to 1 litre with water	Nicotinamide and pyridoxine	Nicotinamide UV 260 nm Pyridoxine Fluorescence ex. 296 nm em. 396 nm Detectors connected in series	Rees (1989)
--	--	---	---	-----------------------------	--	-------------

Continued

Food ²	Sample preparation	Column	Mobile phase	Compounds separated	Detection	Reference
Thiamin, riboflavin and pyridoxine Fortified cereal products	Digest ground sample with 0.1 N H ₂ SO ₄ at 95-100 °C for 30 min, then cool. Incubate with buffered Cloase at 35 °C for 1 h, centrifuge and dilute to volume for 1 h, centrifuge and dilute to volume	µBondapak C ₁₈ , 10 µm 250 × 4.6 mm i.d. and 30 × 4.6 mm i.d. short column.	MeOH: water/ acetic acid (30:69:1) containing 5 mM sodium hexane sulphinate	Pyridoxine, riboflavin and thiamin	Dual fluorescence Pyridoxine and riboflavin 1st detector: ex. 286 nm em. 418 nm (cut-off filter) Thiochrome 2nd detector: ex. 360 nm em. 460 nm (cut-off filter) after post-column oxidation of thiamin with alkaline K ₂ Fe(CN) ₆ to form thiochrome	Wetzel and Wetzel (1984)
Infant formulas, and medical foods (fortified)	Precipitate proteins by adding perchloric acid, stirring for 0.5 h then adjusting pH to 3.2. Dilute with mobile phase and refrigerate overnight. Filter through paper, refilter through nylon (0.45 µm)	Nova-PAK C ₁₈ , 300 × 3.9 mm i.d.	Water/MeCN containing sodium hexane sulphinate and N ₂ H ₄ OH ₂ adjusted to pH 3.6 with phosphoric acid	Pyridoxine, riboflavin, and thiamin	Fluorescence (wavelength-programmable) A specially designed flow system allows the same detector to be used for two injection sequences. First sequence: Pyridoxine: ex. 295 nm; em. 395 nm Riboflavin: ex. 440 nm; em. 565 nm 2nd sequence: Thiochrome: ex. 360 nm; em. 135 nm after post-column oxidation of thiamin with alkaline K ₂ Fe(CN) ₆ to form thiochrome	Chase et al. (1993)

MeOH, methanol; EtOH, ethanol; 2-PrOH, isopropanol; MeCN, acetonitrile; TFF, tetrahydrofuran; TC, Teflonemethacrylate acid; PTA, polytetrafluoroethylene acid; BHI, both food and feed grade.

							Vitamins					Minerals				
	KCAL	H ₂ O	PRO	CND	SUGR	DFIB	A	C	B-1	B-6	FOL	Na	Ca	Mg	Zn	Mn
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(RE)	(mg)	(mg)	(mg)	(mcg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)
	WT	DAY	BPA	MURA	PUSA	CHCL	A	B-1	NIA	B-12	PANT	K	P	Fe	Cu	REP
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(mg)	(IU)	(mg)	(mg)	(mcg)	(mcg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)

FRUITS

acornola, raw	91	89.6	0.4	7.5		1.1	78	1644	.06	.01	14	7	12	18	.10	
1 cup	98	0.3	0.1	0.1	0.1	0	732	.02	0.4	.00	.30	143	11	.20	.084	809
apple																
boiled, w/o skin	91	146.2	0.4	23.3		4.1	7	8	.02	.08	1	2	9	8	.07	.202
1 cup	171	0.6	0.1	0.0	0.2	0	78	.03	0.2	.00	.08	180	14	.32	.060	809
cnd, sliced, sweetened	66	84.0	0.2	17.0		1.7	8	0	.01	.04	0	3	4	2	.03	.186
1/2 cup	102	0.5	0.1	0.0	0.1	0	82	.01	0.1	.00	.03	89	5	.23	.034	809
dried, sulfured	156	20.3	0.6	42.2		5.6	0	2	.10	.08	0	36	9	10	.13	.038
10 rings	64	0.2	0.0	0.0	0.1	0	0	.08	0.6	.00	.16	288	24	.90	.122	809
escaloped, frzn, Stouffers	94	62.9	0.3	20.0				72	.00			26	3			
3 oz	85	1.3					85	.02	0.6			60		09		1
micro cnd w/o skin	95	143.9	0.5	24.5		4.8	7	1	.02	.08	1	2	9	8	.07	.241
1 cup	170	0.7	0.1	0.0	0.2	0	68	.03	0.1	.00	.08	138	14	.29	.078	809
raw, w/o skin	73	108.1	0.2	19.0		2.4	5	5	.01	.06	1	0	5	4	.05	.029
1 med	128	0.4	0.1	0.0	0.1	0	56	.02	0.1	.00	.07	145	9	.09	.040	809
raw, w/ skin	81	115.8	0.3	21.0	18.4	3.7	7	8	.02	.07	4	0	10	7	.06	.062
1 med	136	0.5	0.1	0.0	0.1	0	73	.02	0.1	.00	.08	159	10	.23	.057	809
applesauce, cnd																
chunky, Mott's	90		0.0	23.0	20.0	2.0	2					0				
1/2 cup	123	0.0	0.0	0.0	0.0							90				1
cnd, Mott's	110		0.0	28.0	26.0	1.0						0				
4 oz	129	0.0	0.0	0.0	0.0	0						80				1
strawberry fruit pack, Mott's	80		0.0	19.0	15.0		6					5				
3.9 oz	111	0.0	0.0	0.0	0.0							70				1
sweetened	97	101.9	0.2	25.5	21.1	1.5	1	2	.04	.03	1	4	5	4	.05	.096
1/2 cup	128	0.2	0.0	0.0	0.1	0	14	.02	0.2	.00	.07	78	9	.45	.055	809
unsweetened	52	107.8	0.2	13.8		1.5	4	1	.03	.03	1	2	4	4	.04	.091
1/2 cup	122	0.1	0.0	0.0	0.0	0	35	.02	0.2	.00	.12	92	9	.15	.032	809
apricots																
cnd, heavy syrup	78	69.8	0.5	18.3		1.4	111	3	.02	.05	3	4	8	6	.10	.046
4 halves	90	0.1	0.0	0.0	0.0	0	1107	.02	0.3	.00	.08	126	11	.27	.070	809
cnd, ice pack	40	72.8	0.5	10.4		1.3	142	4	.02	.05	1	3	10	8	.09	.041
3 halves	84	0.0	0.0	0.0	0.0	0	1420	.02	0.3	.00	.08	139	17	.25	.043	809
cnd, light syrup	34	70.2	0.5	14.0		1.4	112	2	.02	.05	1	3	9	7	.09	.044
3 halves	85	0.0	0.0	0.0	0.0	0	1124	.01	0.3	.00	.08	117	11	.33	.067	809
cnd, water pack	24	83.1	0.6	5.8		1.4	116	3	.02	.05	2	3	7	6	.10	.048
4 halves	90	0.1	0.0	0.1	0.0	0	1164	.02	0.4	.00	.08	173	12	.29	.074	809
dried, sulfured	83	10.9	1.3	21.6	13.6	3.1	253	1	.05	.05	4	4	16	16	.26	.096
10 halves	33	0.2	0.0	0.1	0.0	0	2534	.00	1.0	.00	.26	482	41	1.63	.180	809
frzn, sweetened	119	88.7	0.6	30.4		2.7	203	11	.05	.07	2	5	12	11	.12	.060
1/2 cup	121	0.1	0.0	0.1	0.0	0	2033	.02	1.0	.00	.24	277	23	1.09	.077	809
raw	51	91.5	1.5	11.8	9.0	2.5	277	11	.04	.06	9	1	15	8	.28	.084
3 med	106	0.4	0.0	0.2	0.1	0	2769	.03	0.6	.00	.25	314	20	.57	.094	809
avocado, raw, calif	306	125.5	3.7	12.0		8.5	106	14	.21	.48	113	21	19	71	.73	.422
1 med	173	30.0	4.5	19.4	3.5	0	1059	.19	3.3	.00	1.68	1097	73	2.04	.460	809
avocado, raw, Florida	340	242.4	4.8	27.1		16.1	185	24	.37	.85	162	13	33	103	1.28	.517
1 med	304	27.0	5.3	14.0	4.5	0	1860	.33	5.8	.00	2.95	1484	119	1.61	.763	809
banana, raw	105	84.7	1.2	26.7	17.8	2.7	9	10	.11	.66	22	1	7	33	.18	.173
1 med	114	0.5	0.2	0.9	0.1	0	92	.05	0.6	.00	.30	451	23	.39	.119	809
blackberries																
cnd, heavy syrup	118	96.1	1.7	29.6		4.4	28	4	.05	.05	34	4	27	22	.23	.072
1/2 cup	128	0.2	0.0	0.0	0.1	0	280	.03	0.4	.00	.19	127	18	.83	.170	809
frzn, unsweetened	97	124.1	1.8	23.7		7.5	17	5	.07	.09	51	2	44	33	.38	1.847
1 cup	151	0.6	0.0	0.1	0.4	0	172	.04	1.8	.00	.33	211	45	1.31	.181	809

							Vitamins					Minerals				
	KCAL	H ₂ O	PRO	CHO	SUGR	DVB	A	C	B-1	B-6	FOL	Ni	Ca	Mg	Zn	Mn
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(RE)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)
WT	FAT	SFA	MUFA	PURFA	CHOL		A	B-1	NIA	B-12	PANT	K	P	Fe	Cu	REF
(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(mg)		(IU)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)

FRUIT & VEGETABLE JUICES

acornia jce, fresh	51	228.2	1.0	11.6		0.7	123	3872	.15	.01	34	7	24	29	.24	
8 fl oz	242	0.7	0.2	0.2	0.2	0	1232	.09	1.0	.00	.50	235	22	1.21	.208	809
apple cranberry jce, cnd, Mott's	129		0.0	30.0	24.0	0.0										
8 fl oz	249	0.0	0.0	0.0	0.0							300				1
apple grape jce, cnd, Mott's	130		0.0	33.0	31.0							15				
8.5 fl oz	240	0.0	0.0	0.0	0.0											1
apple jce, cnd/bottled	117	218.1	0.1	29.0	27.0	0.2	0	2	.04	.07	0	7	17	7	.07	.280
8 fl oz	248	0.3	0.0	0.0	0.1	0	2	.05	0.2	.00	.16	295	17	.92	.055	809
apple jce, from frzn conc	112	210.1	0.3	27.6		0.2	0	1	.04	.08	1	17	14	12	.10	.151
8 fl oz	239	0.2	0.0	0.0	0.1	0	0	.01	0.1	.00	.13	301	17	.62	.033	809
apple raspberry jce, cnd, Mott's	120		0.0	31.0	28.0							15				
8.5 fl oz	262	0.0	0.0	0.0	0.0											1
apricot nectae, cnd	141	213.0	0.9	26.1		1.5	331	2	.04	.06	3	8	18	13	.23	.080
8 fl oz	251	0.2	0.0	0.1	0.0	0	3303	.02	0.7	.00	.24	286	23	.95	.183	809
Beefsteak, cnd, Mott's	90		0.0	20.0	12.0	0.0						840				
8 fl oz	249	0.0	0.0	0.0	0.0											1
carrot jce, cnd	74	163.5	1.7	17.1		1.5	4738	16	.10	.40	7	53	44	26	.33	.239
6 fl oz	184	0.3	0.0	0.0	0.1	0	7382	.17	0.7	.00	.42	537	77	.85	.085	811
clant & lomaio jce, cnd	76	145.3	1.0	18.1		0.3	37	7	.05	.14	26	664	20	37	1.79	.124
5.5 fl oz	166	0.2	0.0	0.0	0.0	0	357	.07	0.3	50.80	.42	149	129	1.00	578	814
Clamato, cnd, Mott's	110		1.0	24.0	15.0							900				
8 fl oz	249	0.0	0.0	0.0	0.0											1
grape jce, cnd/bottled	154	212.8	1.4	37.8		0.3	3	0	.09	.16	7	8	23	25	.13	.911
8 fl oz	253	0.2	0.1	0.0	0.1	0	20	.07	0.7	.00	.10	334	26	.61	.071	809
grape jce, from frzn conc, sweetened	128	217.3	0.5	31.9		0.3	3	60	.07	.11	3	5	10	10	.10	.443
8 fl oz	250	0.2	0.1	0.0	0.1	0	20	.04	0.3	.00	.06	53	10	.25	.033	809
grapefruit jce																
Citrus Hill Plus Calcium	70		0.0	19.0			60					10	200			
6 fl oz	185	0.0					.03					140	15			1
cnd	94	222.5	1.3	22.1	18.5	0.2	2	72	.05	.05	26	2	17	25	.22	.049
8 fl oz	247	0.2	0.0	0.0	0.1	0	17	.10	0.6	.00	.32	378	27	.49	.094	809
cnd, sweetened	115	218.4	1.4	27.8		0.3	0	67	.06	.05	26	5	20	25	.15	.050
8 fl oz	280	0.2	0.0	0.0	0.1	0	0	.10	0.8	.00	.33	405	28	.90	.120	809
fresh	96	222.3	1.2	22.7		0.2	2	94	.05	.11	25	2	22	30	.12	.049
8 fl oz	247	0.2	0.0	0.0	0.1	0	25	.10	0.5	.00	.47	400	37	.49	.082	809
from frzn conc	101	220.6	1.4	24.0	25.9	0.2	2	83	.05	.11	9	2	20	27	.12	.049
8 fl oz	247	0.3	0.0	0.0	0.1	0	22	.10	0.5	.00	.47	336	33	.33	.082	809
lemon jce																
cnd/bottled	3	13.9	0.1	1.0		0.1	0	4	.00	.01	2	3	2	1	.01	.009
1 T	18	0.0	0.0	0.0	0.0	0	2	.01	0.0	.00	.01	15	1	.02	.006	809
fresh	4	13.6	0.1	1.3		0.1	0	7	.00	.01	3	0	1	1	.01	.001
1 T	18	0.0	0.0	0.0	0.0	0	3	.00	0.0	.00	.02	19	1	.00	.004	809
fresh	61	221.4	0.9	21.1		1.0	8	112	.02	.12	81	2	17	15	.12	.020
8 fl oz	244	0.0	0.0	0.0	0.0	0	49	.07	0.2	.00	.25	303	18	.07	.071	809
frzn, single-strength	3	13.9	0.1	1.0		0.1	0	5	.00	.01	1	0	1	1	.01	.004
1 T	13	0.0	0.0	0.0	0.0	0	2	.01	0.0	.00	.02	13	1	.02	.004	809
lime jce																
cnd/bottled	3	13.9	0.0	1.0		0.1	0	1	.00	.00	1	2	2	1	.01	.001
1 T	15	0.0	0.0	0.0	0.0	0	2	.00	0.0	.00	.01	11	2	.03	.004	809
fresh	4	13.5	0.1	1.4	0.4	0.1	0	4	.00	.01	1	0	1	1	.01	.001
1 T	15	0.0	0.0	0.0	0.0	0	2	.00	0.0	.00	.02	16	1	.00	.004	809
fresh	66	221.9	1.1	22.2	5.9	1.0	2	72	.02	.11	20	2	22	15	.15	.020
8 fl oz	246	0.2	0.0	0.0	0.1	0	25	.05	0.2	.00	.34	266	17	.07	.074	809
orange grapefruit jce, cnd	106	218.9	1.5	23.4		0.2	30	72	.07	.06	35	7	20	25	.17	.042
8 fl oz	247	0.2	0.0	0.0	0.0	0	294	.14	0.8	.00	.35	390	35	1.14	.188	809

	TOTAL						Vitamins					Minerals				
	H ₂ O	PRO	CHO	SUGR	DFR		A	C	B-1	B-2	B-6	Na	Cu	Mg	Zn	Mn
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)		(IU)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)
WT	PAT	WFA	MUFA	PUFA	CHOL		A	B-1	B-2	B-6	PANT	K	P	Fe	Cu	REF
(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(mg)		(IU)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	
orange jce	90		0.0	20.0			72					10	200			
Citrus Hill Plus Calcium	185	0.0					.12					390	23			1
6 fl oz	108	221.6	1.5	24.5	0.5		45	86	.07	.22	45	5	20	27	.17	.035
end	249	0.5	0.0	0.1	0.1	0	436	.15	0.8	.00	.37	436	33	1.10	.142	809
8 fl oz	112	219.0	1.7	23.5	23.3	0.5	50	124	.07	.10	73	2	27	27	.12	.035
fresh	245	0.5	0.1	0.1	0.1	0	496	.32	1.0	.00	.47	496	42	.50	.109	809
8 fl oz	112	219.4	1.7	23.5	24.1	0.5	50	97	.04	.11	109	2	23	23	.12	.035
from frozen conc	249	0.1	0.0	0.0	0.0	0	194	.20	0.5	.00	.39	473	40	.23	.110	809
8 fl oz	109		1.0	24.0								0				
orange, pineapple, banana jce, Land	185	0.0	0.0	0.0	0.0	0						340				1
O'Lakes--6 fl oz	143	212.5	0.4	35.3		1.5	26	8	.01	.02	5	13	25	8	.38	.033
papaya nectar, end	250	0.4	0.1	0.1	0.1	0	278	.01	0.4	.00	.14	78	0	.83	.033	809
8 fl oz	126	211.5	1.0	33.6		0.5	178	74	.32	.12	17	15	10	.42	.12	
passion fruit jce, purple, fresh	247	0.1	0.0	0.0	0.1	0	1771	.00	3.6	.00		667	32	.89	.131	809
8 fl oz	148	208.0	1.7	35.7		0.5	595	.45	.25	.15	20	13	10	.42	.15	
passion fruit jce, yellow, fresh	247	0.4	0.0	0.1	0.3	0	5953	.00	3.5	.00		667	62	.89	.124	809
8 fl oz	124	213.2	0.7	34.7		1.5	65	13	.03	.02	3	17	12	.10	.20	.047
peach nectar, end	249	0.0	0.0	0.0	0.0	0	643	.01	0.7	.00	.17	100	15	.47	.172	809
8 fl oz	150	210.0	0.3	39.4		1.5	0	3	.08	.04	3	10	13	8	.18	.075
pear nectar, end	250	0.0	0.0	0.0	0.0	0	3	.01	0.3	.00	.05	33	8	.65	.168	809
8 fl oz	140	213.8	0.8	34.4	31.3	0.5	0	.27	.05	.24	.58	3	43	33	.28	2.475
pineapple jce, end	250	0.2	0.0	0.0	0.1	0	13	.14	0.6	.00	.25	338	20	.65	.225	809
8 fl oz	130	216.5	1.0	31.9		0.5	3	.30	.05	.18	.27	3	28	.22	.28	2.475
pineapple jce, from frozen conc	250	0.1	0.0	0.0	0.0	0	25	.18	0.5	.00	.31	340	20	.73	.225	809
8 fl oz	182	208.0	1.6	44.7	34.3	2.6	0	.10	.18	.36	1	10	31	.36	.54	.387
prune jce, end	235	0.1	0.0	0.1	0.0	0	8	.04	2.0	.00	.27	707	64	3.02	.174	809
8 fl oz																
tangerine jce	125	216.6	1.2	29.9		0.5	105	55	.08	.08	11	2	45	20	.07	.022
end, sweetened	249	0.5	0.0	0.0	0.1	0	1046	.15	0.2	.00	.31	443	35	.50	.062	809
8 fl oz	106	215.6	1.2	24.9		0.5	104	77	.05	.10	11	2	44	20	.07	.021
fresh	247	0.5	0.1	0.1	0.1	0	1037	.15	0.2	.00	.31	440	35	.49	.062	809
8 fl oz	111	212.3	1.0	26.7		0	137	58	.05	.10	11	2	19	19	.07	.089
from frozen conc, sweetened	241	0.3	0.0	0.0	0.0	0	1381	.13	0.2	.00	.30	272	19	.24	.060	809
8 fl oz	49		2.0	8.0	4.0	1.0	12					500	0			
tomato & chili cocktail, end, Snap-E-Ton	177 ml	0.0	0.0	0.0	0.0	0	2500							1.08		1
6 fl oz	31	170.9	1.4	7.7	5.3	0.7	102	.33	.06	.20	.36	657	16	.20	.25	.140
tomato jce	182	0.1	0.0	0.0	0.0	0	1012	.09	1.2	.00	.46	400	35	1.06	.184	811
6 fl oz	50		2.0	9.0	7.0	1.0	24					860	20			
Campbell's	243	0.0	0.0	0.0	0.0	0	1000							1.44		1
8 fl oz	30		2.0	10.0	8.0	1.0	60					140	40			
w/ enhanced tomato flavor, low Na,	243	0.0	0.0	0.0	0.0	0	750							.36		1
Campbell's--6 fl oz	22		0.1	5.0	4.4	1.2	12	.15				452	13			
Hunt	145	0.2	0.0			0								.51		1
8.2 fl oz																
veg jce cocktail	25	170.2	1.1	8.3	6.0	1.5	213	50	.05	.25	.38	491	20	.20	.36	.182
end	182	0.2	0.0	0.0	0.1	0	2129	.08	1.3	.00	.48	351	31	.76	.364	811
6 fl oz	36		2.0	7.0	3.0	2.0	30	.48				630	2			
Hunt	177	0.0	0.0			0								.36		1
5.5 fl oz	30		1.0	10.0	8.0	1.0	60					620	40			
V-8, Campbell's	243	0.0	0.0	0.0	0.0	0	2000							1.08		1
8 fl oz	60		2.0	11.0	9.0	1.0	60					340	40			
V-8 Lightly Tangy, Campbell's	243	0.0	0.0	0.0	0.0	0	3000							1.08		1
8 fl oz	30		2.0	10.0	7.0	1.0	60					680	40			
V-8 Picante, Campbell's	243	0.0	0.0	0.0	0.0	0	3000							1.08		1
8 fl oz	30		1.0	11.0	8.0	1.0	60					460	40			
V-8 Plus, Campbell's	243	0.0	0.0	0.0	0.0	0	5000							1.08		1
8 fl oz	30		2.0	10.0	7.0	1.0	36					780	20			
V-8, Spicy Hot, Campbell's	243	0.0	0.0	0.0	0.0	0	2000							.72		1
8 fl oz																

1. Low sodium product contains 140 mg sodium per 1 fluid ounce.

SUGARS, SYRUPS, & OTHER SWEETENERS

apple butter	39	9.3	0.0	0.4	0.2	0	0	.00	.01	0	0	1	1	.01	.020
1 T	18	0.1	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	0.0	.00	.01	16	1	.02	.014
fruit spread, grape/strawberry, red cal.	20	0.0	0.0	5.0	5.0	0.0	0	0	0	0	0	20	0	0	0
Kraft—1 T	17	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	0	0	0	0	25	0	.00	1
honey, strained/strained	64	3.6	0.1	17.3	17.2	0.0	0	0	.01	.01	0	1	1	0	.05
1 T	21	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	0.0	.00	.01	11	1	.09	.008
Jam/Jelly/marmalade/preserves, all flavors, Welch's Spreads—2 l	35	0.0	0.0	9.0	0.0	0	0	0	0	0	0	8	0	0	0
1 T	10	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0
Jam, Kraft	60	0.0	0.0	13.3	8.0	0.0	0	1	0	0	0	17	0	.00	1
1 T	20	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	0	0	0	0	17	0	.00	1
Jam/preserves	48	6.9	0.1	12.9	0.2	0	2	.00	.00	7	8	4	1	.01	.008
1 T	20	0.0	0.0	0.0	0.0	0	2	.00	0.0	.00	.00	15	2	.10	.020
Jam, strawberry, Smuckers	38	4.4	0.0	9.4	6.6	0.3	1	0	0	0	0	1	1	0	0
1/2 oz	14	0.1	0.1	13.9	0.2	0	0	0	.00	.00	0	7	2	1	.01
Jelly	31	5.1	0.1	13.9	0.2	0	0	0	.00	.00	0	7	2	1	.01
1 T	19	0.0	0.0	0.0	0.0	0	3	.00	0.0	.00	.04	12	1	.04	.003
concord grape, Smuckers	38	4.5	0.0	9.4	6.6	0.3	0	0	0	0	0	1	1	0	0
1/2 oz	14	0.1	0.1	13.9	0.2	0	0	0	.00	.00	0	7	2	1	.01
Kraft	53	0.0	0.0	13.4	7.6	0.0	0	0	0	0	0	10	0	0	0
1 T	20	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	0	0	0	0	16	0	.00	1
marmalade, orange	49	6.6	0.1	13.3	0.0	0	1	1	.00	.00	7	11	0	0	.01
1 T	20	0.0	0.0	0.0	0.0	0	9	.00	0.0	.00	.00	7	1	.03	.018
molasses	53	5.2	0.0	13.8	10.9	0.0	0	0	0	.00	.13	0	7	41	.06
1 T	20	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.01	0.2	.00	.16	293	6	.91	.097
blackstrap	47	5.7	0.0	12.3	0.0	0	0	0	.01	.14	0	11	172	43	.20
1 T	20	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.01	0.2	.00	.18	498	8	3.50	.008
dark/light, Heer Rabbit	60	0.0	0.0	15.0	15.0	0.0	0	0	0	0	0	10	0	0	0
1 T	21	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	0	0	0	0	10	0	0	0
preserves, Kraft	50	0.0	0.0	13.4	7.3	0.0	0	2	0	0	0	10	0	0	0
1 T	20	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	0	0	0	0	15	0	.00	1
sugar	827	3.5	0.0	214.1	192.6	0.0	0	0	.02	.06	2	86	187	64	.40
brown	220	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.02	0.2	.00	.24	761	48	4.20	.096
1 cup packed	15	0.0	0.0	4.0	3.9	0.0	0	0	.00	.00	0	0	0	0	.00
white, granulated	4	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	0	0	.00	.00	0	0	0	.00
1 l	50	0.0	0.0	15.0	12.6	0.0	0	0	.00	.00	0	0	0	0	.00
white, granulated	13	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	0.0	.00	.00	0	0	.01	.006
1 T	274	0.0	0.0	199.8	193.6	0.0	0	0	.04	.00	0	2	2	0	.06
white, granulated	218	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	0.0	.00	.00	4	4	12	.086
1 cup	31	0.0	0.0	8.0	7.4	0.0	0	0	.00	.00	0	0	0	0	.00
white, powdered	8	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	0.0	.00	.00	0	0	.00	.003
1 T	469	0.4	0.0	119.4	111.6	0.0	0	0	.00	.00	0	1	1	0	.04
white, powdered	120	0.1	0.0	0.0	0.1	0	0	.00	0.0	.00	.00	2	2	.07	.052
1 cup															
sugar substitute															
Natrolite	4	0.0	0.0	0.9	0.9	0.0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
1 pk	10	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
Sprinkle Sweet, Pillsbury	2	0.2	0.0	0.5	0.5	0.0	0	0	.00	.00	0	1	0	0	0
1 l	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	0.0	.00	0	0	0	.00

	KCAL	H ₂ O	PRO	CHO	SUGR	DPFB	Vitamins					Minerals				
	WT	PRO	SEA	MUFA	PURA	CHOL	A	C	B-6	B-12	FOL	Na	Ca	Mg	Zn	Mn
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(mg)	(RE)	(mg)	(mg)	(mg)	(mcg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)
Sugar Twin	0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0	0	0				0	0			
1 pkt (2.1)	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0					0	0	.00		1
Sugar Twin, brown	0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	0				0	0			
1 l	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0					0	.00			1
Sweet 'n Low	4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0						0				
1 pkt	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0						0				1
Sweet 10, Pillsbury	0	0.8	0.0	0.0	0.0	0		0	.00			2	0			
1 l	0.8	0.0					0	.00	0.0			0	0	.00		1
Sweet One	4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0						0				
1 pkt	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0						11				1
syrup, cane & 15% maple	56	4.8	0.0	15.0		0.0	0	0	.00	.00	0	21	3	1	.13	11.3
1 T	20	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	0.0	.00	.01	7	0	.16	.004	.819
syrup, corn																
dark	56	4.6	0.0	15.3	7.4	0.0	0	0	.00	.00	0	31	4	2	.01	.020
1 T	20	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	0.0	.00	.00	9	2	.07	.011	.819
dark, Karo	60	5.4	0.0	15.0								40				
1 T	21	0.0														1
high fructose	53	4.6	0.0	14.4	14.1	0.0	0	0	.00	.00	0	0	0	0	.00	.018
1 T	19	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	0.0	.00	.00	0	0	.01	.006	.819
light	56	4.6	0.0	15.3	12.7	0.0	0	0	.00	.00	0	24	1	0	0	.018
1 T	20	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	0.0	.00	.00	1	0	.01	.002	.819
light, Karo	60	5.4	0.0	14.9								30				
1 T	21	0.0														
syrup, corn & sugar	64	3.1	0.0	16.8		0.0	0	0	.01	.00	1	14	5	2	.01	.018
1 T	20	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	0.0	.00	.01	13	2	.15	.012	.819
syrup, malt	76	5.1	1.5	17.1		0.0	0	0	.09	.12	3	8	15	17	.01	.024
1 T	24	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	1.9	.00	.04	77	57	.23	.048	.819
syrup, maple	52	6.4	0.0	13.4	12.0	0.0	0	0	.00	.00	0	2	13	3	.83	.660
1 T	20	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	0.0	.00	.01	41	0	.24	.015	.819
syrup, pancake & waffle	57	4.8	0.0	15.1	10.9	0.0	0	0	.00	.00	.00	17	0	0	.01	.018
1 T	20	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	0.0	.00	.00	0	2	.02	.043	.819
70% Cal Reduced S&W	60			15.0	0.0							105	0			
1/2 cup	60 ml	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0							.00		1
Aunt Jemima	212	26.9	0.0	32.6	37.8	0.2	0	0	.00	.00	0	122	3	1	.17	
1/2 cup	80	0.1	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	0.0	.00	.00	8	12	.35	.030	1
butter flavor, Country Kitchen	200		0.0	53.0	40.0	0.0	0	0				200	0			
1/4 cup	59 ml	0.0	0.0				0					0		.00		1
butter lite, Aunt Jemima	104	13.2	0.0	26.4	26.0	0.4	0	0	.00	.00	0	160	0	0	.00	
1/2 cup	70	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	0.0	.00	.00	0	10	.03	.000	1
butter rich, Aunt Jemima	209	27.4	0.1	61.9	28.9	0.2	0	0	.00	.00	0	172	0	0	.00	
1/2 cup	80	0.2	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	0.0	.00	.00	0	24	.21	.070	1
Country Kitchen	200		0.0	53.0	40.0	0.0	0	0				110	0			
1/2 cup	59 ml	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0					0		.00		1
Country Kitchen Lite	100		0.0	26.0	25.0	0.0	0	0				160	0			
1/2 cup	60 ml	0.0	0.0				0					0		.00		1
Country Rich, Aunt Jemima	212	26.5	0.0	33.1	30.3	0.2	0	0	.00	.00	0	119	0	0	.00	
1/2 cup	80	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	0.0	.00	.00	0	12	.22	.070	1
Country Rich Lite, Aunt Jemima	209	45.1	0.0	26.4	21.6	0.6	0	0	.00	.00	0	229	6	0	.00	
1/2 cup	70	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	0.0	.00	.00	1	12	.03	.000	1
Golden Griddle	35	5.7	0.0	14.2								15				
1 T	20	0.0														1
Karo	60	5.5	0.0	14.9								35				
1 T	21	0.0														1
lite, Aunt Jemima	93	38.0	0.0	23.7	22.9	0.5	0	0	.00	.00	0	139	0	0	.00	
1 pkt	62	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	0.0	.00	.00	0	9	.02	.000	1
lite, Mrs. Richardson's	103	43.6	0.0	25.9	25.2	0.2	0	0	.00	.00	0	161	0	0	.00	
1/2 cup	70	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	0.0	.00	.00	0	10	.02	.000	1
Log Cabin	200		0.0	32.0	31.0	0.0	0	0				60	0			
1/2 cup	59 ml	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0					0		.00		1
Log Cabin Lite	100		0.0	26.0	25.0	0.0	0	0				180	0			
1/2 cup	60 ml	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0					0		.00		1

	KCAL						Vitamins				Minerals				
							A	C	B-6	B-12	Na	Ca	Mg	Zn	Mn
	WT	FAT	SFA	MUFA	PURFA	CHOL	A	C	B-6	B-12	Na	Ca	Mg	Zn	Mn

CHIPS, PRETZELS, POPCORN, & OTHER SNACK FOODS

banana chips	147	1.2	0.7	16.6	2.2		2	2	.00	.07	4	2	8	22	.21
1 oz	28	9.5	0.2	0.6	0.2	0	24	.02	0.2	.00	.18	182	16	.35	.056
beef & chicken stick, smoked	110	3.8	4.3	1.1			31	1	.09	.04	0	286	14	4	.48
7 oz stick	20	9.9	4.3	4.1	0.9	27	302	.03	0.9	.20	.07	81	36	.68	.026
beef jerky, chopped & formed	83	4.7	6.6	2.3		0.4	0	0	.03	.04	27	443	4	10	1.62
1 large piece	20	5.1	2.2	2.3	0.2	10	0	.03	0.3	.20	.03	119	81	1.06	.040
beef jerky, Lance	27	1.3	2.0	1.1					.06			183	3		
3 oz	9	1.2						.01	0.7			45		.44	1
beef, sliced, Armour Star	60		8.0	2.0	2.0	0.0	0	0				1370	0		
7 slices	30	1.5	0.5			25	0							.72	1
beef snack, Lance	91	2.6	4.1	0.3					.03			340	7		
.6 oz	14	8.0						.16	1.0			58		.77	1
Bugles															
Unked, Betty Crocker	130		2.0	23.0	2.0	0.0	0	0				350	0		
1 1/2 cups	30	3.5	0.5			0	0					20		.00	1
Betty Crocker	130		1.0	20.0	1.0	0	0					340	0		
1 1/2 cups	30	7.0	6.0			0	0					20		.00	1
cheddar cheese, baked, Betty Crocker	130		2.0	23.0	2.0	0.0	0	0				350	0		
1 1/2 cups	30	3.5	0.5			0	0					40		.00	1
nacho, Betty Crocker	160		2.0	18.0	2.0	0	0					300	0		
1 1/2 cups	30	9.0	7.0			0	0					40		.00	1
ranch, Betty Crocker	160		2.0	18.0	2.0	0	0					310	0		
1 1/2 cups	30	9.0	8.0			0	0					30		.00	1
sour cream & onion, Betty Crocker	160		2.0	18.0	2.0	0.0	0	0				280	0		
1 1/2 cups	30	9.0	8.0			0	0					38		.00	1
cheese balls, Lance	186	0.7	1.7	16.2					.11			417	42		
1.1 oz	32	13.1	3.3	7.9	1.8	5		.13	0.3			32		.51	1
cheese puffs/wheels	187	0.4	2.2	15.2		0.3	10	0	.10	.04	.34	289	16	5	.11
1 oz	28	9.8	1.9	3.7	1.3	1	75	.07	0.9	.04	.11	47	31	.67	.018
cheese straws	272	13.0	6.7	20.7				0	.10			433	155		
10 pieces	60	17.9	6.4				230	.01	0.2			38	124	.40	.456
cheese twist, crunchy, Lance	225	1.0	2.9	24.9					.04			812	35		
1.2 oz	43	16.0	4.8	10.2	1.0	2		.01	0.5			66		.36	1
Cheez Balls, Planters	150		2.0	15.0	1.0	1.0						300			
1 oz	28	10.0	2.0	3.5	0.5										1
Cheez Balls, red fat, Planters	140		3.0	18.0	1.0							380			
1 oz	28	6.0	1.5	2.0	0.5										1
Cheez Curds, Planters	150		2.0	15.0	1.0							310			
1 oz	28	10.0	2.0	3.5	0.0										1
Cheez Curds, red fat, Planters	130		3.0	18.0	1.0							380			
1 oz	28	8.0	1.5	2.0	0.5										1
Chex Mix	119	1.0	3.1	18.2		1.8	4	13	.14	.44	0	288	10	18	.89
1/2 cup (1 oz)	28	4.8	1.5			0	41	.44	4.7	3.47	.13	75	82	6.92	.128
Combo Pretzel Cheddar Snacks	131	0.9	2.8	18.9			2	0	.18	.01	.2	817	86	8	.21
1 oz	28	4.8				1	19	.09	0.9	.03	.14	37	41	.28	.054
corn-based cones	145	0.6	1.6	17.8		0.3	9	0	.07	.01	1	290	1	3	.06
1 oz	28	7.6	6.4	6.5	0.2	0	90	.09	0.4	.00	.06	23	12	.72	.011
corn-based cones, nacho	152	0.5	1.8	16.2		0.3	11	0	.03	.03	1	270	10	7	.14
1 oz	28	9.0	7.6	6.6	0.2	1	89	.06	0.4	.00	.11	35	22	.36	.017
corn-based snack, onion-flavor	142	0.6	2.2	18.5		1.1	3	1	.09	.04	3	278	8	8	.09
1 oz	28	6.4	1.2	3.8	0.9	0	34	.06	0.9	.00	.07	41	20	1.03	.033
corn cakes	70	0.8	1.5	18.0		0.3	4	0	.01	.03	3	58	3	21	.36
2 cakes	18	0.4	0.1	0.1	0.2	0	44	.04	0.9	.00	.15	28	28	.078	.019
blueberry crunch, Quaker	13	0.2	0.0	0.1	0.1	0	19	.02	0.4	.00	.08	16	20	.08	.020
1 cake	34	0.5	0.7	7.8	0.0	0.3	0	.00	.03	3	45	1	9	.18	
butter flavor, Quaker	9	0.2	0.1	0.1	0.1	0	19	.02	0.4	.00	.08	17	20	.08	.020
1 cake															1

	KCAL	H ₂ O (g)	PRO (g)	CHO (g)	FIBER (g)	DIBS (g)	Vitamins					Minerals				
	WT (g)	FAT (g)	SFA (g)	MUFA (g)	PURA (g)	CHOL (mg)	A (IU)	C (mg)	B-2 (mg)	B-4 (mg)	POL (mg)	Na (mg)	Ca (mg)	Mg (mg)	Zn (mg)	Mn (mg)
							A (IU)	B-1 (mg)	NIA (mg)	B-12 (mg)	PANT (mg)	K (mg)	P (mg)	Fe (mg)	Cu (mg)	RRF
caramel, Quaker	80	0.4	0.7	11.5	3.8	0.3		0	.00	.03	3	26	1	9	.13	
1 cake	13	0.2	0.0	0.1	0.1	0	19	.02	0.3	.00	.08	15	20	.08	.020	1
monterey jack, Quaker	38	0.3	0.9	8.2	0.4	0.3		0	.02	.04	3	82	9	10	.16	
1 cake	10	0.3	0.1	0.1	0.1	1	23	.02	0.3	.02	.10	27	27	.09	.020	1
strawberry crunch, Quaker	49	0.4	0.7	11.5	3.9	0.3		0	.00	.03	3	3	1	9	.13	
1 cake	13	0.3	0.0	0.1	0.1	0	170	.02	0.4	.00	.08	16	20	.08	.020	1
white cheddar, Quaker	38	0.3	0.9	8.1	0.4	0.3		0	.01	.04	3	89	8	10	.16	
1 cake	10	0.3	0.1	0.1	0.1	0	22	.03	0.3	.02	.10	28	27	.09	.020	1
corn chips	183	0.3	1.9	16.1		1.4		3	0	.04	.07	6	179	36	22	.36
1 oz	28	9.5	1.5	2.7	4.7	0	27	.01	0.3	.00	.11	40	82	37	.046	819
barbecue	148	0.3	2.0	15.9		1.5		17	0	.06	.07	11	216	37	22	.30
1 oz	28	9.3	1.3	2.7	4.4	0	173	.03	0.5	.00	.04	67	99	.44	.047	819
barbecue, Lance	257	0.8	3.0	25.3					.07			344	41			
1.7 oz	80	16.0	3.7	9.7	2.7	0		.03	0.8			43		.37		
Lance	262	0.4	3.3	25.9								353	32			
1.7 oz	50	17.2	4.4	10.5	2.3	0		.03	0.7			50		.59		1
Planters	160		2.0	16.0	1.0	2.0						170				
2 oz	28	10.0	1.8	2.5	6.0	0										1
Corn Crisps																
fresh roasted corn, Pringles	140	0.3	2.0	17.0				1	.02			210	2	24	.30	
1 oz	28	7.0	1.0	2.0	4.0	0	260	.01	0.7			71	60	.60	.030	1
smooth ranch, Pringles	140		2.0	17.0								230				
1 oz	28	7.0	1.0	2.0	4.0											1
tangy cheese, Pringles	140	0.3	2.0	17.0				2	.03			210	10	24	.30	
1 oz	28	7.0	1.0	2.0	4.0	1	320	.01	0.6			80	71	.30	.020	1
Deo Dads Snack Mix, Nabisco	260	1.7	5.9	26.7		3.9		25	0	.18	.13	23	224	42	24	1.28
1 cup (2 oz)	87	10.5	2.0		1		86	.21	3.1	.01	.33	158	169	1.42	.183	819
meat sticks, Armour Big Ones	120		5.5	1.0	1.0	0.0		0	0			580	0			
1 oz stick	28	12.0	4.5			35		0						.36		1
oriental mix, rice-based	156	0.7	4.9	14.6		3.7		0	0	.04	.02	11	117	15	33	.75
1 oz	28	7.3	1.1	2.8	3.0	0	1	.09	0.9	.00	.13	93	74	.69	.038	819
popcorn, butter																
94% fat-free, Pop Secret	20		1.0	4.0	0.0	1.0		0	0			40	0			
1 cup	5	0.0	0.0	0.0	0.0	0		0				10		.00		1
Irish, Pillsbury	212		2.9	20.0		1.1		3	.03			685	10			
3 cups	40	13.6					53	.05	0.7			95	72	.64		1
Irish, Pillsbury Microwave	210		3.0	20.4		1.0		3	.03			415	8			
3 cups	40	13.2					54	.05	0.7			96	73	.68		1
light, movie theater, Redenbacher	113		2.6	18.9	0.0	4.5		0	0			321	2			
Microwave—2 T unpopped	31	5.1	1.0			0		0						.63		1
light, snack size, Redenbacher Microwave	183		4.1	30.0	0.0	7.2		0	0			539	2			
1.76 oz	50	8.4	1.7		0.1	0		0						1.00		1
movie theater, Smartpop Microwave	92		2.8	20.3	0.0	4.9		0	0			307	.16			
2 T unpopped	30	2.1	0.4			0		0						.12		1
no salt added, Redenbacher Microwave	176		2.5	18.7	0.0	4.5		0	0			2	2			
2 T unpopped	37	12.1	2.6			0		0						.62		1
Pop Secret	35		4.0	0.0		0					50	0				
1 cup	7	2.5				0		0				15		.00		1
Redenbacher Microwave	168		2.1	15.4	0.0	3.7		0				388	1			
2 T unpopped	34	12.5	2.7			0								.51		1
snack size, Redenbacher Microwave	287		3.4	24.8	0.0	5.9		0	0			647	2			
2 oz	57	22.0	4.8			0		0						.83		1
popcorn, butter toffee, Fiddle Puddle	150		2.0	21.0	13.0	1.0						160				
1/4 cup	32	7.0	3.5			10										1
popcorn, butter/salty, Redenbacher	177		2.2	18.3	0.0	3.9		0	0			429	1			
Microwave—2 T unpopped	36	13.2	2.9			0		0						.35		1
popcorn cakes	77	1.0	1.9	16.0		0.6		1	0	.04	.04	4	58	2	32	.80
2 cakes	20	0.6	0.1	0.2	0.3	0	14	.01	1.2	.00	.09	65	58	.37	.114	819
butter, mini, Quaker	48	0.5	1.6	10.9	0.2	1.6		0	.04	.03	3	142	1	19	.49	
6 mini cakes	14	0.5	0.1	0.1	0.2	0	28	.03	0.3	.00	.05	40	43	.38	.060	

	KCAL	H ₂ O	PRO	CHO	SUGR	DIFF	Vitamins					Minerals				
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	A	C	B-2	B-6	TOL	Na	Cu	Mg	Zn	Mn
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(%)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)
WT	FAT	SWA	MUFA	PUFA	CHOL		A	B-1	NIA	B-12	PANT	K	P	Fe	Cu	REF
(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(mg)		(%)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)

POULTRY CHICKEN, BROILER/FRYER

dark meat w/o skin																
fried	219	85.2	29.0	2.6		0.0	24	0	25	37	9	97	16	25	2.91	.033
3.5 oz	100	11.6	3.1	4.3	2.8	96	79	.09	7.1	33	1.24	333	187	1.49	.089	805
roasted	205	63.1	27.4	0.0	0.0	0.0	22	0	23	36	8	93	15	23	2.80	.021
3.5 oz	100	9.7	2.7	3.6	2.3	93	72	.07	6.8	32	1.21	240	179	1.33	.080	805
stewed	194	65.8	26.0	0.0	0.0	0.0	21	0	20	31	7	74	14	20	2.66	.020
3.5 oz	100	9.0	2.5	3.3	2.1	88	69	.06	4.7	32	.89	181	143	1.36	.073	805
dark meat w/ skin, roasted	253	58.6	26.0	0.0	0.0	0.0	56	0	21	31	7	87	15	22	2.49	.021
3.5 oz	100	15.8	4.4	6.2	3.5	91	201	.07	6.4	39	1.11	220	166	1.56	.077	805
dark meat w/ skin, stewed	213	63.0	23.5	0.0	0.0	0.0	34	0	18	17	6	70	14	18	2.26	.019
3.5 oz	100	14.7	4.1	5.8	3.2	82	186	.05	4.5	30	.77	166	133	1.31	.068	805
light & dark meat w/o skin																
flour coated & fried	219	82.5	30.6	1.7		0.1	18	0	20	46	7	91	17	27	2.34	.028
3.5 oz	100	9.1	2.5	3.4	2.1	94	59	.09	9.7	34	1.17	287	203	1.33	.073	805
roasted	189	63.8	28.0	0.0	0.0	0.0	16	0	18	47	6	86	16	28	3.10	.018
3.5 oz	100	7.4	2.0	2.7	1.7	89	83	.07	9.3	33	1.10	243	198	1.21	.067	805
stewed	177	66.8	27.5	0.0	0.0	0.0	15	0	16	39	0	70	14	21	1.99	.019
3.5 oz	100	6.7	1.8	2.4	1.5	83	50	.05	6.1	32	.75	180	100	1.17	.061	805
light & dark meat w/ skin																
fried, batter dipped	289	49.4	22.5	9.4		0.3	28	0	19	31	8	292	21	21	1.67	.037
3.5 oz	100	17.4	4.6	7.1	4.1	87	93	.12	7.0	38	89	185	155	1.37	.072	805
fried, flour coated	269	52.4	28.6	3.1		0.1	27	0	19	41	6	84	17	25	2.04	.034
3.5 oz	100	14.9	4.1	5.9	3.4	90	89	.09	9.0	31	1.08	234	191	1.38	.073	805
roasted	218	58.5	27.3	0.0	0.0	0.0	47	0	17	40	5	82	18	23	1.94	.020
3.5 oz	100	13.6	3.8	5.3	3.0	88	161	.06	8.5	30	1.03	223	182	1.26	.066	805
stewed	219	63.9	24.7	0.0	0.0	0.0	42	0	16	34	5	67	13	19	1.76	.019
3.5 oz	100	12.6	3.5	4.9	2.7	78	146	.05	5.8	30	.87	166	139	1.16	.057	805
light meat w/o skin																
fried	192	60.1	32.8	0.4		0.0	9	0	13	63	4	81	16	29	1.27	.020
3.5 oz	100	5.5	1.5	2.0	1.3	90	30	.07	13.4	36	1.03	263	231	1.14	.054	805
roasted	173	64.8	30.9	0.0	0.0	0.0	9	0	12	60	4	77	15	27	1.23	.017
3.5 oz	100	4.5	1.3	1.5	1.0	85	29	.07	12.4	34	.97	247	216	1.06	.050	805
stewed	189	68.0	28.9	0.0	0.0	0.0	8	0	13	53	3	65	13	22	1.19	.018
3.5 oz	100	4.0	1.1	1.4	0.9	77	27	.04	7.8	23	.57	180	159	.93	.044	805
light meat w/ skin																
flour coated & fried	246	54.7	30.4	1.8		0.1	20	0	13	54	4	77	16	27	1.26	.026
3.5 oz	100	12.1	3.3	4.8	2.7	87	68	.08	12.0	33	.97	239	213	1.21	.068	805
roasted	222	60.5	29.0	0.0	0.0	0.0	34	0	12	53	3	75	15	25	1.23	.018
3.5 oz	100	10.8	3.0	4.3	2.3	84	110	.06	11.1	32	.93	227	200	1.14	.053	805
stewed	201	65.1	26.1	0.0	0.0	0.0	28	0	11	27	3	63	13	20	1.14	.018
3.5 oz	100	10.0	2.8	3.9	2.1	74	96	.04	6.9	20	.54	167	146	.98	.044	805
CHICKEN, BROILER/FRYER PARTS																
back w/ skin, fried	238	31.7	20.0	4.7			27	0	17	22	6	65	17	17	1.78	.036
1/2 back	72	14.9	4.0	5.9	3.5	64	89	.08	5.3	20	.79	163	120	1.17	.066	805
breast w/o skin																
flour coated & fried	161	51.8	28.8	0.4		0.0	6	0	11	35	3	68	14	27	.93	.018
1/2 breast	86	4.1	1.1	1.5	0.9	78	20	.07	12.7	32	.89	237	212	.98	.046	805

							Vitamins					Minerals				
	KCAL	HAO	PRO	CHO	SUGR	DFIB	A	C	B-1	B-2	TOC	Na	Ca	Mg	Zn	Mn
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)
WT	FAT	STA	MURR	PURA	CHOL		A	B-1	B-12	PANT		K	P	Fe	Cu	BIT
(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(mg)		(IU)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)
roasted	142	36.1	26.7	0.0	0.0	0.0	5	0	.10	.32	3	64	13	25	.86	.018
W breast	86	3.1	0.9	1.1	0.7	73	18	.06	11.8	.39	.83	220	196	.89	.042	.805
stewed	143	64.9	27.5	0.0	0.0	0.0	6	0	.11	.31	3	60	12	23	.92	.017
W breast	95	2.9	0.8	1.0	0.6	73	18	.04	8.0	.22	.54	178	137	.84	.041	.805
breast w/ skin																
flour coated & fried	218	55.5	31.1	1.6		0.1	15	0	.13	.57	4	74	16	29	1.08	.028
W breast	98	8.7	2.4	3.4	1.9	87	49	.08	13.5	.33	.98	254	228	1.17	.056	.805
roasted	193	61.2	29.2	0.0	0.0	0.0	28	0	.12	.55	4	78	14	26	1.00	.018
W breast	98	7.6	2.1	3.0	1.6	82	91	.08	12.5	.31	.92	240	210	1.05	.049	.805
stewed	202	72.8	30.1	0.0	0.0	0.0	26	0	.13	.34	3	66	14	24	1.07	.020
W breast	110	8.2	2.3	3.2	1.7	83	90	.08	8.6	.23	.60	196	172	1.01	.048	.805
drumstick w/o skin, roasted	76	29.4	12.4	0.0	0.0	0.0	8	0	10	.17	4	42	5	11	1.40	.009
1 drumstick	44	2.5	0.7	0.8	0.6	41	26	.03	2.7	.15	.57	108	81	.87	.035	.805
drumstick w/ skin																
flour coated & fried	126	27.8	13.2	0.8		0.0	12	0	.11	.17	4	44	8	11	1.42	.014
1 drumstick	49	6.7	1.8	2.7	1.6	44	41	.04	3.0	.16	.60	112	88	.86	.039	.805
roasted	112	32.6	14.1	0.0	0.0	0.0	16	0	.11	.18	4	47	6	12	1.49	.011
1 drumstick	52	5.8	1.6	2.2	1.3	47	82	.04	3.1	.17	.63	119	91	.89	.040	.805
stewed	116	37.1	14.4	0.0	0.0	0.0	15	0	.11	.11	4	43	6	11	1.51	.011
1 drumstick	57	6.1	1.7	2.3	1.4	47	52	.03	2.4	.13	.49	105	80	.76	.040	.805
leg w/o skin, stewed	187	67.1	26.5	0.0	0.0	0.0	18	0	.22	.21	8	79	11	21	2.81	.019
1 leg	101	6.1	2.2	3.0	1.9	90	61	.06	4.8	.23	.92	192	130	1.41	.078	.805
leg w/ skin																
flour coated & fried	284	61.0	30.1	2.8		0.1	31	0	.24	.38	9	99	18	29	3.00	.036
1 leg	112	16.2	4.4	6.4	3.7	103	103	.10	7.3	.35	1.34	261	204	1.80	.098	.805
roasted	264	69.4	29.6	0.0	0.0	0.0	44	0	.34	.38	8	92	14	26	2.96	.024
1 leg	114	15.3	4.2	6.0	3.4	103	154	.08	7.1	.34	1.32	257	198	1.52	.088	.805
stewed	279	80.0	30.2	0.0	0.0	0.0	45	0	.24	.22	8	91	14	25	3.04	.024
1 leg	125	16.1	4.5	6.3	3.6	108	185	.07	5.7	.25	1.02	230	174	1.69	.089	.805
neck w/o skin, simmered	32	12.1	4.4	0.0	0.0	0.0	6	0	.05	.03	1	12	8	3	.69	.009
1 neck	18	1.5	0.4	0.5	0.4	14	22	.01	0.7	.03	.12	25	23	.47	.023	.805
neck w/ skin, flour coated & fried	120	17.1	8.6	1.5			21	0	.09	.09	2	30	11	7	1.11	.010
1 neck	36	8.5	2.3	3.5	2.0	34	68	.03	1.9	.09	.35	65	48	.87	.017	.805
neck w/ skin, simmered	94	23.5	7.5	0.0	0.0	0.0	18	0	.09	.04	1	20	10	5	1.03	.017
1 neck	38	6.9	1.9	2.7	1.5	27	61	.04	1.3	.05	.20	41	46	.87	.037	.805
thigh w/o skin, roasted	107	32.7	13.5	0.0	0.0	0.0	10	0	.12	.18	4	46	6	12	1.34	.011
1 thigh	52	5.7	1.6	2.2	1.3	49	34	.04	3.4	.16	.62	124	95	.88	.042	.805
thigh w/ skin																
flour coated & fried	162	33.6	16.6	2.0		0.1	18	0	.15	.20	5	55	9	16	1.56	.022
1 thigh	62	9.3	2.5	3.6	2.1	60	61	.06	4.3	.19	.73	147	116	.92	.055	.805
roasted	153	36.8	15.5	0.0	0.0	0.0	30	0	.13	.19	4	52	7	14	1.46	.011
1 thigh	62	9.6	2.7	3.8	2.1	58	102	.04	3.9	.18	.69	138	108	.83	.048	.805
stewed	158	42.9	15.8	0.0	0.0	0.0	30	0	.13	.12	4	48	7	13	1.51	.011
1 thigh	68	10.0	2.8	4.0	2.2	57	103	.04	3.3	.13	.57	116	95	.93	.018	.805
wing w/ skin																
flour coated & fried	103	15.6	8.4	0.8		0.0	12	0	.04	.13	1	25	4	6	.76	.009
1 wing	32	7.1	1.9	2.8	1.6	26	40	.02	2.1	.09	.28	57	48	.40	.020	.805
roasted	99	18.7	9.1	0.0	0.0	0.0	16	0	.04	.14	1	28	5	6	.82	.006
1 wing	34	6.6	1.9	2.6	1.4	29	54	.01	2.3	.10	.30	63	51	.43	.019	.805
stewed	100	24.9	9.1	0.0	0.0	0.0	16	0	.04	.09	1	27	5	6	.83	.007
1 wing	40	6.7	1.9	2.6	1.4	28	33	.02	1.8	.07	.30	56	48	.45	.018	.805

FISH, SHELLFISH, & CRUSTACEA

abalone, fried	161	81.1	16.7	9.4	0.0	2	2	.11	.13	8	503	21	48	.81	.060
3 oz	85	8.8	1.4	2.3	1.4	80	4	.39	1.6	.59	244	242	188	323	.194
abalone, raw	89	63.4	14.5	8.1	0.0	2	2	.09	.13	4	256	26	41	.70	.034
3 oz	85	0.6	0.1	0.1	0.1	72	4	.16	1.3	.62	253	213	162	2.71	.167
alewife, cnd	127	79.4	19.4	0.0	0.0							218			
3.5 oz	100	4.9													B&C
alewife, raw	141	72.0	16.2	0.0	0.0										
3.5 oz	100	8.0													B&C
anchovy, cnd in olive oil	42	10.1	8.8	0.0	0.0	0.0	4	0	.07	.04	3	734	46	14	.49
8 anchovies	20	1.9	0.4	0.8	0.5	17	14	.03	4.0	.18	.18	109	80	.93	.068
anchovy paste	14	1.4	0.3			0.0									
1 lb	7	0.8			0.5										B&C
anchovy, raw	111	62.4	17.3	0.0	0.0	0.0	13	0	.32	.12	7	88	128	38	1.46
3 oz	85	4.1	1.1	1.0	1.4	51	43	.05	11.8	.53	.55	326	148	2.76	.179
barbacuda, pacific, raw	113	78.4	21.0	0.0	0.0										
3.5 oz	100	2.6													B&C
baas, black															
baked, fat added	287		23.6	3.0	0.0			0	.16	3.30		68	96		
4 oz	113	19.4					97	.07				256	269	1.20	B&C
raw	91	79.3	19.2	0.0	0.0							68			
3.5 oz	100	1.2													B&C
stuffed, baked	239	82.9	16.2	11.4	0.0										
3.5 oz	100	15.8													B&C
baas, freshwater, cnd by dry heat	124	88.5	20.6	0.0	0.0	0.0	30	2	.08	.12	14	77	88	32	.71
3 oz	85	4.0	0.9	1.6	1.2	74	98	.07	1.3	1.96	.74	388	218	1.62	.101
baas, freshwater, raw	97	64.3	16.0	0.0	0.0	0.0	26	2	.05	.10	13	60	.68	26	.85
3 oz	85	2.1	0.7	1.2	0.9	98	83	.06	1.1	1.70	.64	303	170	1.27	.079
baas, striped, cnd by dry heat	105	62.4	19.3	0.0	0.0	0.0	25	0	.03	.29	9	78	16	43	.43
3 oz	85	7.8	0.6	0.7	0.9	88	88	.10	2.2	3.75	.74	279	216	.92	.034
baas, striped, raw	92	67.4	15.1	0.0	0.0	0.0	23	0	.03	.26	8	89	13	34	.34
3 oz	85	2.0	0.4	0.6	0.7	68	77	.09	1.8	3.23	.64	218	168	.71	.026
bluefish, cnd by dry heat	135	83.3	21.8	0.0	0.0	0.0	117	0	.08	.39	3	65	8	26	.88
3 oz	85	4.6	1.0	2.0	1.2	63	990	.06	6.2	8.29	.81	406	247	.83	.088
bluefish, raw	105	60.3	17.0	0.0	0.0	0.0	181	0	.07	.34	1	51	6	28	.69
3 oz	85	3.6	0.8	1.5	0.9	50	338	.05	5.1	4.88	.70	316	193	.41	.043
bonito, cnd	237		19.8	0.0	0.0				.09			514	8	28	
3.5 oz	100	19.1						.01	9.8			502	193	1.00	B&C
bullhead, black, raw	84	81.3	18.3	0.0	0.0										
3.5 oz	100	1.6													B&C
burbot, cnd by dry heat	98	62.4	21.1	0.0	0.0	0.0	4	0	.13	.29	1	105	24	35	.82
3 oz	85	0.9	0.2	0.1	0.3	43	14	.36	1.7	.78	.13	441	118	.98	.218

	KCAL	H ₂ O	PRO	CHO	SUGAR	DEB	Vitamins					Minerals				
	WT	FAT	SWA	MURFA	FURFA	CHOL	A	C	B-1	B-4	FOL	Na	Cu	Mg	Zn	Mn
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(mg)	(IU)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)
burbot, raw	77	67.4	16.4	0.0	0.0	0.0	3	0	.12	.26	1	82	43	27	.65	.599
3 oz	85	0.7	0.1	0.1	0.3	51	13	.32	1.4	.68	.13	344	170	.77	.170	.815
butternut, ckd by dry heat	199	96.8	18.9	0.0	0.0	0.0	28	0	.16	.29	14	97	24	27	.84	.016
3 oz	85	8.7					93	.12	4.9	1.86	.74	409	263	.54	.059	.815
butternut, raw	124	69.0	14.7	0.0	0.0	0.0	26	0	.13	.26	13	76	19	21	.68	.013
3 oz	85	6.8	2.9	2.9	0.5	55	86	.10	3.8	1.62	.64	319	204	.43	.046	.815
carp, ckd by dry heat	138	59.2	19.4	0.0	0.0	0.0	8	1	.06	.19	15	84	44	.12	1.62	.043
3 oz	85	6.1	1.2	2.5	1.6	71	27	.12	1.8	1.35	.74	363	452	1.35	.062	.815
carp, raw	108	64.9	15.2	0.0	0.0	0.0	8	1	.05	.16	13	42	35	25	1.26	.036
3 oz	85	4.8	0.9	2.0	1.2	56	25	.10	1.4	1.50	.64	263	333	1.05	.048	.815
catfish, channel																
breaded & fried	195	90.0	15.4	6.8		0.6	7	0	.11	.16	14	238	37	23	.73	.074
3 oz	85	11.3	2.8	4.8	2.8	.69	24	.06	1.9	1.62	.62	289	184	1.22	.086	.815
farmed, cooked by dry heat	129	60.9	15.9	0.0	0.0	0.0	13	1	.06	.14	6	68	8	22	.89	.017
3 oz	85	6.8	1.5	3.5	1.2	54	43	.36	2.1	2.38	.52	273	208	.70	.104	.815
farmed, raw	115	64.1	15.2	0.0	0.0	0.0	13	1	.06	.16	9	45	8	20	.63	.016
3 oz	85	6.5	1.5	3.0	1.3	40	43	.31	2.0	2.10	.51	254	192	.43	.086	.815
wild, ckd by dry heat	89	66.1	15.7	0.0	0.0	0.0	13	1	.06	.09	9	43	9	24	.82	.023
3 oz	85	2.4	0.6	0.9	0.5	61	43	.19	2.0	2.47	.77	356	259	.30	.033	.815
wild, raw	81	68.3	13.9	0.0	0.0	0.0	13	1	.06	.10	9	37	12	20	.43	.021
3 oz	85	2.4	0.6	0.7	0.7	49	43	.18	1.6	1.90	.65	304	178	.36	.029	.815
catfish filets, franz, Mrs. Paul's Light	280		15.7	19.2								405	26			
4.5 oz	128	15.6	3.4		3.3	64	0	.09	1.7			295		1.20		1
catfish steaks, franz, Mrs. Paul's	246		12.4	18.9								283	15			
4.0 oz	113	13.4					0	.31	1.8			272		.70		1
caviar, black & red, granular	40	7.6	3.9	0.6		0.0	90	0	.10	.05	8	210	44	.48	.15	.008
1 T	16	2.9	0.6	0.7	1.2	94	299	.03	0.0	3.20	.56	29	57	1.90	.018	.815
cisco, raw	83	67.1	16.2	0.0	0.0	0.0	26	0	.09	.26	13	47	10	14	.31	.057
3 oz	89	1.6	0.4	0.4	0.5	43	85	.07	2.1	.85	.64	301	129	.54	.061	.815
cisco, smoked	151	59.4	13.9	0.0	0.0	0.0	241	0	.14	.23	2	409	22	14	.76	.018
3 oz	85	10.1	1.5	4.7	1.9	27	802	.04	2.0	3.62	.26	249	128	.42	.183	.815
clam liquid, cnd	5	234.5	1.0	0.2		0.0	22	.2	.05	.02	5	516	31	26	.24	.178
1 cup	240	0.0	0.0	0.0	0.0	7	72	.02	0.4	12.00	.10	358	274	.72	.934	.815
clams																
breaded & fried	172	52.3	12.1	8.8			77	9	.21	.05	15	310	54	12	1.24	.459
3 oz (4 small)	85	9.5	2.3	3.9	2.4	52	257	.09	1.8	34.25	.37	277	160	11.83	.303	.815
ckd by moist heat	126	54.1	21.7	4.4		0.0	145	19	.36	.09	24	93	78	15	2.12	.890
3 oz (19 small)	85	1.7	0.2	0.1	0.5	57	485	.13	2.9	84.10	.58	534	287	23.78	.585	.815
cnd, drained	126	54.1	21.7	4.4		0.0	145	19	.36	.09	24	93	78	15	2.32	.850
3 oz	85	1.7	0.2	0.1	0.5	57	485	.13	2.9	84.05	.58	534	287	23.77	.585	.815
fried, franz, Mrs. Paul's	233		7.2	23.3								380	21			
2.5 oz	71	12.4				6	22	.14	1.4			114		1.20		1
raw	63	69.6	10.9	2.2		0.0	77	11	.18	.05	14	48	39	8	1.17	.425
3 oz (4 large or 9 small)	85	0.8	0.1	0.1	0.2	29	255	.07	1.8	42.05	.31	267	144	11.85	.293	.815
cnd, atlantic																
ckd by dry heat	89	64.6	19.4	0.0	0.0	0.0	12	1	.07	.24	7	66	12	36	.49	.017
3 oz	85	0.7	0.1	0.1	0.2	47	39	.07	2.1	.89	.15	208	117	.42	.031	.815
cnd	89	64.6	19.4	0.0	0.0	0.0	12	1	.07	.24	7	185	18	35	.49	.017
3 oz	85	0.7	0.1	0.1	0.2	47	39	.07	2.1	.89	.14	449	221	.42	.031	.815
dried & salted	247	13.7	53.4	0.0	0.0	0.0	36	3	.20	.73	21	5976	136	113	1.35	.043
3 oz	85	2.0	0.4	0.3	0.7	129	120	.23	6.4	8.50	1.42	1240	808	2.13	.150	.815
filets, franz, Mrs. Paul's Light	268		15.3	26.5								503	26			
4.5 oz	128	11.2	2.9		4.8	42	0	.12	1.6			347		1.00		1
raw	70	69.1	15.1	0.0	0.0	0.0	10	1	.06	.21	6	46	14	.37	.38	.013
3 oz	85	0.6	0.1	0.1	0.2	39	34	.06	1.8	.77	.13	351	173	.32	.024	.815
cod, pacific, ckd by dry heat	89	64.6	19.5	0.0	0.0	0.0	9	3	.04	.39	7	77	8	26	.43	.015
3 oz	85	0.7	0.1	0.1	0.3	40	27	.02	2.1	.88	.14	440	190	.28	.028	.815
cnd, pacific, raw	70	69.1	15.2	0.0	0.0	0.0	7	2	.04	.24	6	80	6	20	.34	.010
3 oz	85	0.8	0.1	0.1	0.2	51	24	.02	1.7	.77	.12	343	148	.22	.022	.815

	KCAL	H ₂ O	PRO	CHO	MUGR	CHIB	Vitamins					Minerals				
		(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	A	C	B-2	B-6	TOL	Na	Ca	Mg	Zn	Mn
	WT	FAT	SHA	MUFA	PURFA	CHOL	A	B-1	NIA	B-12	PANT	K	P	Fe	Cu	KEP
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(mg)	(μg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)
crab, alaska king	82	66.0	16.4	0.0	0.0	0.0	.8	.6	.05	.15	.43	912	80	54	6.68	.034
ckd by moist heat	85	1.3	0.1	0.2	0.5	45	25	.05	1.1	9.78	.34	223	238	65	1.005	815
3 oz	87	62.7	10.2	8.7	0.0	0.0	17	0	.02	.03	.1	715	11	37	.28	.009
imitation, made from surimi	83	1.1	0.2	0.2	0.6	17	36	.01	0.3	1.36	.06	77	240	.33	.027	815
3 oz	71	67.7	14.6	0.0	0.0	0.0	.6	.6	.04	.13	.37	711	.39	48	9.06	.030
raw	85	0.5	0.1	0.1	0.1	36	30	.01	0.4	7.65	.30	174	186	.50	.784	815
3 oz																
crab, blue	87	64.9	12.2	0.0	0.0	0.0	2	.3	.01	.15	.43	237	88	28	3.59	.162
ckd by moist heat	85	1.5	0.2	0.2	0.6	85	5	.09	2.8	6.21	.37	226	175	77	.549	815
3 oz	84	64.8	12.5	0.0	0.0	0.0	2	.2	.07	.13	.36	283	86	33	3.42	.162
end	83	1.0	0.2	0.2	0.4	76	4	.07	1.2	.39	.31	318	221	71	.646	815
3 oz	74	67.2	14.4	0.0	0.0	0.0	2	.3	.03	.13	.37	249	76	29	3.01	.128
raw	85	0.9	0.2	0.2	0.3	66	4	.07	2.3	7.68	.30	280	199	63	.569	815
3 oz	93	42.6	12.1	0.3	0.0	0.0	49	2	.05	.10	.25	186	63	20	2.45	.114
crab cakes	60	4.5	0.9	1.7	1.4	90	151	.05	1.7	3.36	.30	194	125	.65	.366	815
1 cake	186		7.7	19.4				0	.11			432	87			
crab, deviled, from Mrs. Paul's	85	8.7				33	59	.12	0.8					1.10		I
3 oz	249		8.4	20.3			0	.31				475	116			
crab, deviled minceatures, from Mrs. Paul's—J.S oz	99	11.3					0	.16	1.4			185		1.60		I
crab, dugeness, ckd by moist heat	94	62.4	19.0	0.8		0.0	26	.3	.17	.18	.36	321	80	49	4.45	.082
3 oz	85	1.1	0.1	0.2	0.3	65	88	.01	3.1	8.83	.34	347	149	.37	.624	815
crab, dugeness, raw	73	67.3	14.8	0.6		0.0	23	.3	.14	.13	.37	251	89	38	3.63	.068
3 oz	85	0.8	0.1	0.1	0.3	50	77	.04	2.7	7.65	.30	301	155	.31	.573	815
crab, queen, ckd by moist heat	98	61.9	20.7	0.0	0.0	0.0	44	.6	.21	.15	.36	588	28	54	3.05	.031
3 oz	94	1.3	0.2	0.3	0.8	60	167	.08	2.5	8.83	.34	170	109	2.45	.528	815
crab, queen, raw	77	68.5	15.7	0.0	0.0	0.0	28	.6	.17	.13	.37	458	22	42	2.38	.026
3 oz	85	1.0	0.1	0.2	0.4	47	128	.07	2.1	7.65	.30	147	113	2.13	.485	815
crayfish																
farmed, ckd by moist heat	74	68.7	14.9	0.0	0.0	0.0	13	0	.07	.11	.9	82	43	28	1.26	.185
3 oz	83	1.1	0.2	0.2	0.4	117	43	.04	1.4	2.64	.44	202	205	.94	.493	815
farmed, raw	61	71.5	12.6	0.0	0.0	0.0	13	0	.03	.06	.26	53	21	25	.86	.124
3 oz	85	0.8	0.1	0.2	0.3	91	43	.04	1.6	1.79	.48	222	183	.47	.202	815
wild, ckd by moist heat	75	67.5	14.3	0.0	0.0	0.0	13	.1	.07	.06	.37	80	51	28	1.50	.444
3 oz	85	1.0	0.2	0.2	0.3	113	43	.04	1.9	1.83	.49	252	230	.71	.583	815
wild, raw	65	69.9	13.6	0.0	0.0	0.0	14	.1	.03	.09	.31	49	23	23	1.11	.192
3 oz	85	0.8	0.1	0.1	0.2	97	44	.06	1.9	1.70	.46	257	218	.71	.356	815
crakes, atlantic, breaded & fried	188	50.8	15.5	6.4		0.4	19	0	.11	.32	.15	296	27	35	.44	.068
3 oz	85	10.8	3.0	4.8	2.5	71	64	.08	3.7	1.79	.63	289	185	.73	.055	815
crakes, atlantic, raw	88	66.4	13.1	0.0	0.0	0.0	15	0	.08	.26	.13	48	13	34	.36	.021
3 oz	83	2.7	0.9	1.0	0.4	52	51	.06	3.6	2.13	.64	293	179	.31	.036	815
cuak, ckd by dry heat	95	59.3	20.7	0.0	0.0	0.0	18	0	.14	.38	.2	34	11	34	.42	.016
3 oz	85	0.7				45	59	.04	2.8	1.02	.27	428	203	.90	.020	815
cuak, raw	74	64.9	16.2	0.0	0.0	0.0	15	0	.11	.33	.2	36	9	26	.32	.013
3 oz	85	0.6	0.1	0.1	0.2	35	51	.04	2.3	.89	.24	333	174	.71	.015	815
cuttlefish, ckd by moist heat	134	52.0	27.6	1.4		0.0	173	.7	1.67	.33	.20	633	153	.81	2.94	.178
3 oz	83	1.2	0.2	0.1	0.2	191	574	.01	1.9	4.39	.77	642	493	9.22	.849	815
cuttlefish, raw	67	68.3	13.8	0.7		0.0	95	.5	.77	.13	.14	316	77	26	1.47	.094
3 oz	85	0.6	0.1	0.1	0.1	93	319	.01	1.0	2.85	.43	301	329	5.12	.499	815
dolphinfish, ckd by dry heat	93	60.6	20.2	0.0	0.0	0.0	53	0	.07	.39	.5	96	16	32	.50	.016
3 oz	85	0.8	0.2	0.1	0.2	80	177	.02	6.3	.39	.34	433	156	1.23	.045	815
dolphinfish, raw	72	66.0	18.7	0.0	0.0	0.0	46	0	.06	.34	.4	79	13	26	.37	.013
3 oz	85	0.6	0.2	0.1	0.1	62	193	.02	5.2	.31	.64	354	122	.96	.035	815
drum, freshwater, ckd by dry heat	130	60.3	19.1	0.0	0.0	0.0	80	.1	.18	.29	.14	82	65	32	.72	.763
3 oz	88	5.4	1.2	2.4	1.3	70	167	.07	2.4	1.96	.34	300	196	.98	.233	815
drum, freshwater, raw	101	65.8	14.9	0.0	0.0	0.0	43	.1	.14	.26	.13	64	31	26	.56	.598
3 oz	85	4.2	1.0	1.9	1.0	54	145	.06	2.0	1.70	.64	234	153	.77	.197	815
fish cakes, from Mrs. Paul's	261		11.0	25.9			0	.25				783	78			
4 oz	113	10.3					0	.16	1.3			330		1.50		I

							Vitamins					Minerals				
	KCAL	H ₂ O	PRO	CHO	SUGR	DTN	A	C	B-2	B-6	FOL	Na	Ca	Mg	Zn	Mn
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(μg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)
	WT	FAT	REA	MURA	PLTA	CHOL	A	B-1	NIA	B-12	PAHT	K	P	Fe	Cu	NIT
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(mg)	(μg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)

CHEESE & CHEESE PRODUCTS

american & swiss, processed, Land O'Lakes—1 oz	101	8.8	5.8	0.7			0	.10				443	172			
american processed	28	8.3	5.2	2.2	0.3	26	269	.01	0.0			36	179	.13		
1 oz	106	11.1	6.3	0.5		0.0	82	0	.10	.02	2	406	174	6	84	.001
extra mild, Land O'Lakes	28	8.9	5.6	2.3	0.3	27	343	.01	0.0	.20	.14	46	211	.11	.009	.001
1 oz	104	5.6	0.7				0	.10				418	160			
Harvest Moon	28	8.8	5.5	2.3	0.3	27	291	.01	0.0			38	173	.15		
3/8 oz slice	70	4.0	0.0	0.0	0.0		0	.07				330	100	0	.40	
Kraft	19	6.0	4.0			20	300			.12		15	150	.00		
1 oz slice	110	3.0	1.0	0.0	0.0		0	.10				440	150	0	.60	
Old English	28	9.0	6.0			25	300			.12		25	200	.00		
1 oz slice	110	6.0	1.0	0.0	0.0		300	0	.10			460	150	0	.60	
sharp, Land O'Lakes	28	9.0	6.0			30	300			.12		30	200	.00		
1 oz	102	5.9	0.5				0	.09				440	121	.00		
blue	28	8.6	5.4	2.2	0.3	27	279	.01	0.0			29	269	.16		
1 oz	100	12.0	6.1	0.7		0.0	65	0	.11	.05	10	336	150	7	.25	.001
brick	28	8.1	5.3	2.2	0.2	21	204	.01	0.3	.38	.19	73	110	.09	.011	.001
1 oz	105	11.7	6.6	0.8		0.0	86	0	.10	.02	6	159	191	7	.74	.003
brin	28	8.4	5.3	2.4	0.2	27	307	.00	0.0	.56	.08	30	128	.12	.007	.001
1 oz	95	13.7	5.9	0.1		0.0	92	0	.15	.07	18	176	82	6	.67	.010
canembert	28	7.8	4.9	2.3	0.2	28	189	.02	0.1	.47	.20	43	53	.14	.003	.001
1 oz	85	14.7	5.6	0.1		0.0	71	0	.14	.06	38	239	110	6	.67	.011
caraway	28	6.9	4.3	2.0	0.2	20	262	.01	0.2	.37	.39	53	98	.09	.006	.001
1 oz	107	11.1	7.1	0.9		0.0	82	0	.13	.02	5	196	191	6	.81	.016
cheddar	28	8.3	5.3	2.3	0.2	26	299	.01	0.1	.08	.05	26	139	.18	.007	.001
1 oz	114	10.4	7.1	0.4	0.5	0.0	86	0	.11	.02	5	176	204	8	.88	.011
3.5 oz	28	9.4	6.0	2.7	0.3	30	300	.01	0.0	.33	.12	28	143	.19	.009	.001
1 cup, not packed	403	36.8	24.9	1.3	1.8	0.0	303	0	.38	.07	18	621	721	28	3.11	.010
extra sharp, processed, Land O'Lakes	100	33.1	21.1	9.4	0.9	105	1039	.03	0.1	.83	.41	98	512	.68	.011	.001
1 oz	455	41.5	28.1	1.4	2.0	0.0	342	0	.42	.08	21	701	815	31	3.41	.011
fat-free, shredded, Kraft Healthy	113	37.4	23.8	10.6	1.1	119	1197	.03	0.1	.93	.47	111	879	.77	.035	.001
1 oz	100	6.0	1.0				0	.14				30				
low-fat	28	9.0	6.0	2.0	0.0	30						220	250	8	1.20	
1 oz	45	10.0	1.0	0.0	0.0		0	.14				20	150	.00		
low sodium	29	0.0	0.0	0.0	0.0	5	400			.34		20	150	.00		
1 oz	49	17.9	6.9	0.5		0.0	18	0	.06	.01	3	174	118	5	.52	.002
nacho blend w/ peppers, Kraft	28	2.0	1.2	0.6	0.1	6	66	.00	0.0	.14	.05	19	137	.12	.006	.001
1 oz	113	11.1	6.9	0.5		0.0	82	0	.11	.02	5	6	199	8	.88	.003
sharp, red fat, Kraft	28	9.2	5.9	2.6	0.3	28	297	.01	0.0	.24	.09	32	137	.20	.010	.001
1 oz	110	7.0	0.0	0.0	0.0		0	.10				250	200	0	1.20	
cheddar & bacon, processed, Land O'Lakes—1 oz	28	9.0	6.0			30	300			.34		15	150	.00		
1 oz	80	9.0	1.0	0.0	0.0		0	.14				220	250	8	1.20	
cheddar/colby/monterey, red fat, Kraft	28	5.0	3.0			20	300			.34		20	150	.00		
1 oz	110	6.0	1.0				0	.14				30				
colby	28	9.0	5.0	3.0	0.0	25						30				
1 oz	80	9.0	0.0	0.0	0.0		0	.14				220	250	8	1.20	
cottage cheese	28	5.0	3.5			20	300			.34		15	150	.00		
1% fat	110	10.7	6.6	1.4		0.0	68	0	.08	.02	5	198	183	6	.79	.003
2% fat	28	8.7	5.5	2.3	0.2	29	279	.01	0.0	.23	.12	27	131	.06	.012	.001
1 cup	112	10.8	6.7	0.7		0.0	78	0	.11	.02	5	171	194	7	.87	.003
cream	28	9.1	5.7	2.6	0.3	27	293	.00	0.0	.23	.06	36	129	.22	.012	.001
1 rd T	164	186.4	28.0	6.1		0.0	25	0	.37	.15	28	918	138	12	.86	.007
2 cup	226	2.3	1.3	0.7	0.1	10	84	.05	0.3	1.43	.49	193	302	.32	.063	.001
2 cup	203	179.2	31.1	8.2		0.0	65	0	.42	.17	30	918	138	14	.95	.007
2 cup	226	4.4	2.8	1.2	0.1	19	158	.05	0.3	1.61	.55	217	340	.36	.063	.001
2 cup	29	22.1	3.5	0.8	0.2	0.0	13	0	.05	.02	3	113	17	1	.10	.001
2 rd T	28	1.3	0.8	0.4	0.0	4	46	.01	0.0	.17	.06	24	37	.04	.008	.001

	ACAL	H ₂ O	PRO	CHO	SUGR	DIB	Vitamins					Minerals				
	WT	1AT	SEA	MURA	PUHA	CHOL	A	C	B1	B6	PAN	Na	Ca	Mg	Zn	Fe
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)
cream	117	89.2	14.1	7.0	0.7	0.0	74	0	.18	.08	14	497	66	6	42	801
4 oz	113	5.1	3.2	1.5	0.2	17	184	02	0.1	.70	24	95	146	16	032	801
cream	217	165.8	26.2	5.6	1.1	0.0	101	0	.11	14	26	848	176	11	.78	801
1 cup, not packed	210	9.5	6.0	2.7	0.1	.71	112	04	0.1	1.11	45	177	277	24	049	801
cream w/ fruit	279	162.9	22.4	20.1	0.0	0.0	81	0	.39	.12	32	419	106	9	.66	801
1 cup	226	7.7	4.9	2.2	0.2	.25	278	.04	0.3	1.12	.18	141	236	24	063	801
dry curd	121	114.7	25.0	7.7	0.0	0.0	12	0	.31	.12	.31	14	46	6	.66	801
1 cup, not packed	145	0.6	0.4	0.2	0.0	10	41	.04	0.2	1.30	.24	47	141	13	041	801
nonfat, Knudsen	80	15.0	4.0	2.0	0.0	0.0	0	0	.17	0.0	0.0	370	60	0.0	0.0	0.0
1/2 cup	122	0.0	0.0	0.0	0.0	10	200	.00	0.0	.60	0.0	74	150	0.0	0.0	0.0
cream cheese	99	15.2	2.1	0.8	0.4	0.0	121	0	.06	.01	4	84	21	2	.15	801
1 oz (2 T)	28	4.9	6.2	2.8	0.4	.31	409	00	0.0	12	08	74	20	14	005	801
soft, fat-free, Philadelphia Brand	30	5.0	2.0	1.0	0.0	0.0	0	0	.02	0.0	0.0	160	100	0	.30	0.0
2 T	33	0.0	0.0	0.0	0.0	5	500	0.0	.12	0.0	0.0	65	150	0.0	0.0	0.0
soft, flavored, Philadelphia Brand	101	1.7	2.7	1.0	0.0	0.0	0	0	.40	0.0	0.0	136	21	0	.02	0.0
2 T	31	9.3	6.3	0.3	0.0	30	311	0	.01	0.0	0.0	53	23	0.0	0.0	0.0
soft, light, Philadelphia Brand	20	3.0	2.0	2.0	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0	0.0	150	40	0	.00	0.0
2 T	32	5.0	3.5	1.5	0.0	0.0	400	0	.00	0.0	0.0	55	40	0.0	0.0	0.0
soft, Philadelphia Brand	100	3.0	1.0	1.0	0.0	0.0	0	0	.01	0.0	0.0	100	20	0	.00	0.0
2 T	30	10.0	7.0	3.0	0.0	0.0	300	0	.00	0.0	0.0	40	20	0.0	0.0	0.0
whipped, Philadelphia Brand	110	2.0	1.0	1.0	0.0	0.0	0	0	.03	0.0	0.0	55	30	0	.00	0.0
3 T	31	11.0	7.0	3.0	0.0	35	400	0	.00	0.0	0.0	35	30	0.0	0.0	0.0
cream	101	11.8	7.1	0.4	0.0	0.0	72	0	.11	.02	5	274	207	5	1.96	801
1 oz	28	7.9	5.0	2.1	0.2	.28	260	01	0.0	44	06	53	142	12	0.10	801
farmers, Kraft	100	6.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.01	0.0	0.0	190	200	0	1.20	0.0
1 oz	25	8.0	6.0	0.0	0.0	.25	300	0	.48	0.0	0.0	23	150	0.0	0.0	0.0
fat	25	15.7	4.0	1.2	0.0	0.0	36	0	.24	.12	9	116	140	8	.81	801
1 oz	28	6.0	4.2	1.3	0.2	.25	127	.04	0.1	.48	.27	34	96	18	.009	801
fontina	110	10.8	7.3	0.4	0.0	0.0	82	0	.06	.02	2	227	196	4	.39	801
1 oz	28	8.8	5.4	2.5	0.1	.33	331	.01	0.0	.48	.12	18	98	.07	.007	801
gloucester	132	1.8	2.7	12.1	0.0	0.0	78	0	.39	.08	1	170	115	20	.32	801
1 oz	28	8.1	5.4	2.2	0.1	.27	316	.09	0.2	.69	.94	304	126	14	.071	801
goat																
hard	128	8.2	8.7	0.6	0.0	0.0	114	0	.31	.02	1	98	241	14	.45	801
1 oz	28	10.1	7.0	2.1	0.2	.30	451	.04	0.7	.01	.12	14	207	51	178	801
semi-soft	100	12.9	6.1	0.7	0.0	0.0	113	0	.19	.02	1	146	84	2	.12	801
1 oz	28	8.5	5.9	1.9	0.2	.22	378	02	0.3	.06	.05	41	106	46	.160	801
soft	76	17.2	5.3	0.3	0.0	0.0	80	0	.11	.07	3	104	40	5	.16	801
1 oz	28	6.0	4.1	1.4	0.1	.13	267	.02	0.1	.05	.19	7	73	34	.208	801
gouda	101	11.8	7.1	0.6	0.0	0.0	49	0	.09	.02	4	231	198	8	1.11	801
1 oz	28	7.8	5.0	2.2	0.2	.32	183	.01	0.0	.44	.10	34	133	67	.010	801
gruyere	117	9.4	8.5	0.1	0.0	0.0	85	0	.08	.02	.3	95	282	10	1.11	801
1 oz	28	9.2	5.4	2.8	0.1	.31	316	.02	0.0	.44	.16	33	172	65	.009	801
havarti, Kraft	120	6.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.10	0.0	0.0	210	180	0	.90	0.0
1 oz	28	11.0	7.0	3.0	0.0	.35	300	0	.10	0.0	0.0	10	100	0.0	0.0	0.0
italian blend, grated, Kraft	25	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.10	0.0	0.0	95	80	0	.30	0.0
2 T	6	1.5	1.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.10	0.0	0.0	6	60	0.0	0.0	0.0
jalapeno jack, processed, Land O'Lakes	90	8.0	3.0	1.0	0.0	0.0	0	0	.24	0.0	0.0	60	60	0.0	0.0	0.0
1 oz	28	8.0	3.0	2.0	0.0	.20	0	0	.14	.02	.16	227	143	6	.60	801
limburger	93	13.7	5.7	0.1	0.0	0.0	90	0	.14	.02	.16	227	143	6	.60	801
1 oz	28	7.7	4.7	2.4	0.1	.26	361	02	0.0	.39	.13	36	111	04	.006	801
monterey	106	11.6	6.9	0.2	0.0	0.0	72	0	.11	.02	.3	152	112	7	.85	801
1 oz	28	8.6	5.4	2.5	0.1	.25	269	.00	0.0	.31	.06	23	126	30	.009	801
monterey jack, hot pepper, Land O'Lakes	110	7.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.10	0.0	0.0	190	180	0	.90	0.0
1 oz	28	9.0	5.0	3.0	0.0	.20	0	0	.10	0.0	0.0	25	0	0.0	0.0	0.0
mozzarella																
low moisture	90	13.7	6.1	0.7	0.0	0.0	78	0	.06	.02	2	118	167	6	.70	801
1 oz	28	7.0	4.4	2.6	0.2	.25	246	.01	0.0	.21	.02	21	117	06	.006	801
part skim	22	15.2	6.9	0.8	0.0	0.0	50	0	.00	.02	.3	132	183	7	.78	801
1 oz	28	4.5	2.9	1.3	0.1	.16	166	.01	0.0	.23	.02	24	131	06	.007	801

	KCAL	H ₂ O (g)	PRO (g)	CHO (g)	SUGR (g)	DIB (g)	Vitamins					Minerals				
							A (RE)	C (mg)	B-2 (mg)	B-6 (mg)	TOC (mcg)	Na (mg)	Ca (mg)	Mg (mg)	Zn (mg)	Mn (mg)
WT (g)	WT (g)	WT (g)	WT (g)	WT (g)	WT (g)	WT (g)	A (IU)	B-1 (mg)	NIA (mg)	B-12 (mcg)	PANT (mg)	K (mg)	P (mg)	Fe (mg)	Cu (mg)	NLP

MISCELLANEOUS

baking choc, unsweetened

1 oz square

Bakers

1 oz square

Hershey

1/4 bar (.5 oz)

liquid

1 oz pkt

Nestle Chocobake

.5 oz

Nestle Toll House

.5 oz

baking powder

Calumet

1/4 l

double-acting, sodium aluminum sulfate

1 l

double-acting, straight phosphate

1 l

low sodium

1 l

baking soda (sodium bicarbonate)

1 l

cocoa, unsweetened, dry powder

1 T

baking, Nestle

1 T

european style, Hershey

1 T

Hershey

1 T

processed w/ alkali

1 T

corn starch, Argo & Kingford's

1 T

corn starch, Cream

1 T

cream of tartar (potassium acid tartrate)

1 l

fruit pectin

1/4 pkt

fruit pectin, Sure-Jell

1/4 l

fruit protector, Ever-Fresh

1/4 l

gelatin, dry, unsweetened

1 pkt

gelatin, unflavored, Knox

1 pkt

olives, pickled, ripe, manzanillo/mission

1 small

1 med

1 large

146	0.4	2.9	7.9	4.5	3	0	.05	.03	2	4	21	.87	1.12	.417		
28	13.5	9.1	5.2	0.5	0	27	.02	0.3	.00	.06	233	112	1.77	.607	.819	
140		3.0	9.0	0.0	4.0	0	0				0	20				
28	14.0	9.0			0	0					290		2.70			
89		2.0	4.1	0.1	2.2	0	0				5	12				
14	7.2	4.4			0	0							.82			
132	0.3	3.4	9.5		2.7	1	0	.04	.02	2	3	15	24	1.01	.462	
28	13.4	7.1	2.6	3.0	0	5	.01	0.6	.00	.05	326	95	1.16	.535	.819	
80		1.0	5.0	0.0	3.0	0	0				0	0				
14	8.0	5.0			0	0							.70			
80		2.0	5.0	0.0	3.0	0	0				0	0				
14	7.0	2.0			0	0							.70			
0		0.0	0.0	0.0	0.0	0	0				100	40				
1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0							.60			
3	0.3	0.0	1.4		0.0	0	0	.00	.00	0	530	294	1	.00	.001	
5	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	0.0	.00	.00	1	110	.85	.001	.818	
3	0.2	0.0	1.2		0.0	0	0	.00	.00	0	385	368	2	.00	.001	
5	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	0.0	0.0	.00	.00	0	496	36	.001	.818	
5	0.2	0.0	2.3		0.1	0	0	.00	.00	0	8	217	1	.04	.021	
5	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	0.0	.00	.00	305	343	.41	.001	.818	
0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	.00	0	1368	0	0	.00	.001	
5	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	0.0	.00	.00	0	0	.00	.000	.818	
11	0.2	1.0	2.7		1.7	0	0	.01	.01	2	1	6	24	.34	.192	
5	0.7	0.4	0.2	0.0	0	1	0.0	0.1	.00	.01	76	37	.69	.189	.819	
15		1.0	3.0	0.0	2.0	0	0				0	0				
5	1.0	0.0			0	0							.36			
21	0.1	1.2	2.6	0.0	1.4	0	0	.01	.01	2	1	8	28	.17	.289	
5	0.5	0.3			0	0	.00	0.2	.00	.01	247	42	2.10	.197	.818	
21		1.3	2.7	0.0	1.4	0	0				1	9				
5	0.5	0.3			0	0							.69			
11	0.1	0.9	2.7		1.5	0	0	.02	.01	2	1	6	24	.32	.187	
5	0.7	0.4	0.2	0.0	0	1	0.1	0.1	.00	.01	125	36	.78	.180	.814	
30	0.8	0.0	7.2		0.0						0					
8	0.0															
40		0.0	9.0	0.0	0.0	0	0				0	0				
10	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0							.00			
8	0.1	0.0	1.8		0.0	0	0	.00	.00	0	2	0	0	.01	.006	
3	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	0.0	.00	.00	495	0	.11	.006	.818	
39	1.0	0.0	10.8		1.0	0	0	.01	.00	0	24	1	0	.06	.818	
12	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	0.0	.00	.01	1	0	.33	.850	.819	
5		0.0	1.0	1.0	0.0	0	0				1	0	0	.00		
0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0					0	0	.00	.000		
5		0.0	1.0	1.0	0.0	0	0	.60			0	0				
10	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0					0		.00			
23	0.9	6.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.02	.00	2	14	4	2	.01	.007	
7	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0	.00	0.0	.00	.01	1	3	.08	.151	.819	
35		6.0	3.0								15					
10	0.0	0.0	0.0	0.0												
4	2.6	0.0	0.2		0.1	1	0	.00	.00	0	28	3	0	.01	.001	
3.2	0.3	0.0	0.3	0.0	0	13	.00	0.0	.00	.00	0	0	.11	.008	.809	
5	3.2	0.0	0.3		0.1	2	0	.00	.00	0	35	4	0	.01	.001	
4	0.4	0.1	0.3	0.0	0	16	.00	0.0	.00	.00	0	0	.13	.010	.809	
5	3.5	0.0	0.3		0.1	2	0	.00	.00	0	38	4	0	.01	.001	
4.4	0.5	0.1	0.3	0.0	0	18	.00	0.0	.00	.00	0	0	.15	.011	.809	

	KCAL	H ₂ O	PRO	CHO	SUGR	DRB	Vitamins					Minerals				
							A	C	B-2	B-6	FOL	Na	Ca	Mg	Zn	Me
	WT	FAT	SFA	MUFA	PUSA	CHOL	A	C	B-2	B-6	FOL	Na	Ca	Mg	Zn	Me
	(g)	(g)	(g)	(g)	(g)	(mg)	(IU)	(mg)	(mg)	(mg)	(mcg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)
1 extra large	7	4.8	0.1	0.4		0.2	2	0	.00	.00	0	82	5	0	.01	.001
olives, pickled, ripe, sevitilano/sacolino	6	0.6	0.1	0.5	0.1	0	24	.00	0.0	.00	.00	0	0	.30	.015	.809
1 jumbo	7	7.0	0.1	0.5		0.2	3	0	.00	.00	0	75	8	0	.02	.002
	8	0.6	0.1	0.4	0.0	0	29	.00	0.0	.00	.00	1	0	.26	.019	.809
1 colossal	9	9.5	0.1	0.6		0.3	4	0	.00	.00	0	101	11	0	.02	.002
	11	0.8	0.1	0.6	0.1	0	39	.00	0.0	.00	.00	1	0	.38	.026	.809
1 super colossal	12	12.8	0.1	0.9		0.4	5	0	.00	.00	0	136	14	1	.03	.003
	15	1.0	0.1	0.8	0.1	0	53	.00	0.0	.00	.00	1	0	.50	.034	.809
pickles, relish	19	9.2	0.1	5.2		0.5	4	0	.01	.00	0	164	1	1	.02	.002
hamburger	15	0.1	0.0	0.0	0.0	0	40	.00	0.1	.00	.00	11	3	.17	.012	.811
1 T	20		0.0	5.0	5.0		0				220	0				
hamburger, Del Monte	17	0.0	0.0	0.0	0.0	0	200							.00		1
1 T	14	10.7	0.2	3.5		0.2	3	0	.01	.00	0	164	1	3	.01	.002
hot dog	15	0.1	0.0	0.0	0.0	0	25	.01	0.1	.00	.00	12	6	.19	.012	.811
1 T	15		0.0	4.0	3.0	0	0				140	0				
hot dog, Del Monte	16	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0							.00		1
1 T	20	9.3	0.1	5.3		0.2	2	0	.00	.00	0	122	0	1	.02	.002
sweet	15	0.1	0.0	0.0	0.0	0	23	.00	0.0	.00	.00	4	3	.13	.013	.811
1 T	20		0.0	5.0	5.0	0.0	0	0				125	0			
sweet, Del Monte	16	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0							.00		1
1 T	11	11.8	0.1	2.7				1	.00			101	5			
pickles, bread & butter	15	0.0					20	.00	0.0				4	.30		.456
2 slices	5	26.0	0.2	0.9	0.4	0.5	0	0				315	16	2	.04	
Clausen	28	0.1	0.0	0.0	0.0	0	0					45	9	.11	.030	1
1 oz	19	22.9	0.2	4.3	3.3	0.3	0	1				175	14	3	.08	
Clausen	28	0.1	0.0	0.0	0.0	0	0					32	13	.13	.040	1
4 slices	30		0.0	7.0	7.0	0.0	0	0				180	0			
Vlasic	28	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0							.00		1
1 oz	35	105.1	1.7	4.9								1605	38			
pickles, chow chow, sour	120	1.5											63	3.10		.456
1/2 cup ²	142	84.1	1.8	33.1								645	28			
pickles, chow chow, sweet	122	1.1											27	1.80		.456
1/2 cup ²	1	5.5	0.0	0.2		0.1	2	0	.00	.00	0	77	1	1	.01	.001
pickles, dill	6	0.0	0.0	0.0	0.0	0	20	.00	0.0	.00	.00	7	1	.03	.005	.811
1 slice	12	59.6	0.4	2.7		0.8	21	1	.02	.01	1	833	6	7	.09	.010
	69	0.1	0.0	0.0	0.1	0	214	.01	0.0	.00	.04	75	14	.34	.051	.809
1 large (3 1/2" long, 1 1/4" dia)	5		0.0	0.0	0	0				370	40					
halves, Del Monte	28	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0							.00		1
1 oz	5		0.0	0.0	0.0	0.0	0	0				300	20			
hamburger chips, Del Monte	28	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0							.36		1
5 chips (1 oz)	4	32.1	0.3	0.7	0.3	0.3	0	1				326	18	4	.10	
kosher halves, Clausen	34	0.1	0.0	0.0	0.0	0	0					40	13	.22	.060	1
1 spear	4	26.4	0.1	0.5	0.2	0.3	0	1				325	19	2	.04	
kosher halves, Clausen	28	0.1	0.0	0.0	0.0	0	0					30	16	.11	.020	1
1/2 pickle	4	28.2	0.1	0.4	0.3	0.3	0	0				394	35	4	.07	
kosher slices, Clausen	30	0.2	0.1	0.0	0.1	0	0					29	5	.23	.060	1
10 slices	5		0.0	1.0	0.0	0	0					240	20			
kosher, tiny, Del Monte	28	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0							.00		1
1 1/2 pickles (1 oz)	3	26.3	0.2	0.5	0.3	0.3	0	1				328	18	3	.05	
kosher, whole, Clausen	28	0.1	0.0	0.0	0.0	0	0					34	11	.12	.030	1
1/2 pickle	4	21.4	0.2	0.5	0.4	0.2	0	1				286	13	8	.05	
mini, Clausen	23	0.1	0.0	0.0	0.0	0	0					31	8	.15	.040	1
1 pickle	5		0.0	1.0	1.0	0.0	0	0				270	0			
Vlasic	28	0.0	0.0	0.0	0.0	0	0							.00		1
1 oz ²	4	32.9	0.1	0.8		0.4	5	0	.00	.00	0	429	0	1	.01	.004
pickles, sour	36	0.1	0.0	0.0	0.0	0	51	.00	0.0	.00	.01	8	5	.14	.030	.811
1 med (3 1/4" long, 1 1/4" dia)	4	26.4	0.3	0.5		0.3	0	1				266	18	4	.07	
pickles, sour, half, New York Deli	28	0.1	0.0	0.0	0.0	0	0					36	6	.22	.070	1
Style, Clausen—1/2 pickle	41	22.8	0.1	11.3		0.4	5	0	.01	.01	0	329	1	1	.03	.005
pickles, sweet	35	0.1	0.0	0.0	0.0	0	44	.00	0.1	.00	.04	11	4	.21	.037	.811
1 large (5" long, 1 1/4" dia)																

رقم الإيداع ١٤٤٩٨ / ٢٠٠٢
الترقيم الدولي 9 - 0850 - 09 - 977

مطابع الشروق

القاهرة : ٨ شارع سيويه المصرى - ت: ٠٢٣٣٩٩ - فاكس: ٠٣٧٥٦٧ (٠٢)
بيروت : ص.ب: ٨٠٦٤ - هاتف: ٣١٥٨٥٩ - ٨١٧٢١٣ - فاكس: ٨١٧٧٦٥ (٠١)

كيمياء تحليل الأغذية

الأسس العلمية وتطبيقاتها

Chemistry of Food Analysis

Principles and Applications

يتناول هذا الكتاب بعض الاتجاهات المهمة في مجال تحليل الأغذية بمفهومه الشامل الذي يهدف إلى التعرف على خصائص المواد الغذائية الكيميائية والطبيعية والحسية والبيولوجية والميكروبية، ويأخذ في حسبانها تحليل المكونات الرئيسية فضلا عن تحليل المكونات الأخرى التي توجد بتركيزات منخفضة.

وتؤدي طرق تحليل الأغذية الواردة بهذا الكتاب دورا رئيسيا في كيفية التأكد من سلامة الغذاء بوصفه عاملا أساسيا في تجنب الكثير من الأمراض والمساهمة في بناء الجسم السليم والعقل السليم، ومن ثم فإن منظمة الأمم المتحدة (المتحدة في منظمة الغذاء والتغذية ومنظمة الصحة العالمية) تولي أهمية قصوى للغذاء الآمن.

وللوصول إلى المعايير والتقديرات الدقيقة والصحيحة، فقد حرص مؤلفو هذا الكتاب على اللجوء إلى كثير من مصادر المعلومات القيمة للتأكد من سلامة طرق التحليل المستخدمة.



دار الشروق

القاهرة: شارع سيديي منصور - زاوية المدوية - مدينة نصر
ص.ب. ٢٣، البرازيل - تليفون: ١٠٢٣٩٩ - فاكس: ١٠٣٧٥٢٧ (٢٢٢)
بهرت: ص.ب. ٨٠٦٦١، هاتف: ٣١٥٨٥٩ - ٨٠٢٢١٣ - فاكس: ٨١٧٧٦٥ (٩١١)

